

INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE UND STAHLBETONBAU  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

30-0177/004



Forschungsauftrag:

Schnellverfahren zur Fluorbestimmung in Holzschutzmitteln  
und behandeltem Holz

Abschlußbericht

*27.11.71*  
Alex Länneke

DK 546.16: 674.04

Braunshweig  
1971

## Gliederung

1. Einleitung
2. Aufschluß des Trennungsverfahrens
  - 2.1 Aufschluß durch Veraschen
  - 2.2 Aufschluß durch oxydative Zerstörung mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid
  - 2.3 Abtrennung des Fluors durch Wasserdampfdestillation aus schwefelsaurer Lösung mit einer automatisch arbeitenden Apparatur
  - 2.4 Abtrennung des Fluors aus phosphorsaurer Lösung mit überhitztem Wasserdampf
3. Bestimmungsverfahren
  - 3.1 Anwendung einer ionenspezifischen Fluoridelektrode
    - 3.1.1 Potentiometrische Titration des Fluorids mit Lanthannitrat
    - 3.1.2 Bestimmung kleiner Fluoridmengen durch direkte Potentialmessung
  - 3.2 Photometrische Fluoridbestimmung mit Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenz
4. Anwendung der Analysenverfahren
5. Schlußbetrachtungen
6. Literatur
7. Anlagen

## 1. Einleitung

Die Bestimmung des Fluorgehaltes in salzartigen Holzschutzmitteln und besonders in damit imprägnierten Hölzern hat für die Gütekontrolle von Holzschutzarbeiten erhebliche praktische Bedeutung. Die analytische Chemie des Fluors bietet Schwierigkeiten. Die Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Analysenmethoden zur Fluorbestimmung unterstreicht die Feststellung, daß es ein allgemein anwendbares einfaches Analysenverfahren zur Fluorbestimmung nicht gibt. Es ist daher erforderlich, für die verschiedenen Aufgabenstellungen bei der Analyse fluorhaltiger Substanzen jeweils ein geeignetes Analysenverfahren auszuwählen, das der gestellten Aufgabe am besten entspricht. Für die Analyse von fluorhaltigen Holzschutzmitteln kann eine größere Anzahl von Untersuchungsverfahren erfolgreich eingesetzt werden, da infolge der Leichtlöslichkeit dieser Salze und ihres hohen Fluorgehaltes kaum analytische Probleme bestehen.

Anders verhält es sich bei imprägnierten Holzproben. Hier besteht einmal die Schwierigkeit, das Fluor von der organischen Substanz abzutrennen, zum anderen liegen nur sehr geringe Fluormengen zur Analyse vor, wenn man die Untersuchung in der üblichen Weise an Holzbohrkernen nach DIN 52 161, Bl. 1 (1967), vornimmt. Es war daher ein Fortschritt, als mit dem Erscheinen des Normentwurfs DIN 52 161, Bl. 4 (1963), erstmalig eine Zusammenstellung erprobter Analysenverfahren zur Fluorbestimmung gegeben wurde. Die Analysenverfahren der DIN 52 161, Bl. 4, gehen auf Arbeiten von Schuch (1953), Strache (1953), Berghoff (1957), Gersonde und Kottlors (1961) zurück. Als Aufschlußverfahren wendet die DIN 52 161, Bl. 4, die Veraschung des Holzes nach Tränken mit Calciumacetat sowie den Aufschluß nach Wurtzschmitt (1951) an. Zur Abtrennung der Fluoride werden das Auslaugverfahren, die Destillation im Vakuum sowie die Wasserdampfdestillation vorgeschlagen. Als Bestimmungsverfahren werden die Titration mit Thoriumnitrat in der von Ballozo und Kaufmann (1951) angegebenen Form und die photometrische Bestimmung nach Megregian (1954) angegeben. Die Erfassungsgrenze der Trennverfahren reicht von 0,1 bis 40 mg F. Für das Titrationsverfahren wird ein Arbeitsbereich von 0,02 bis 15 mg F, für die photometrische Methode von 0,01 bis 0,1 mg F genannt.

Bei der Fluorbestimmung im Holz stehen wir also auf dem wissenschaftlichen Stand von 1951 - 1953. Die Entwicklung verschiedener neuer Arbeitstechniken für die Trennung des Fluors von störenden Begleitstoffen und die nachfolgende analytische Bestimmung ließen es zweckmäßig erscheinen, die Fluorbestimmung im Holz den heutigen wissenschaftlichen Erkenntnissen anzupassen, die Analysenmethode zu vereinfachen, die Empfindlichkeit zu steigern und insbesondere die Genauigkeit durch Ausschalten subjektiver Fehlermöglichkeiten zu erhöhen.

Für die Abtrennung des Fluors wurden teilweise automatisch arbeitende Apparaturen zur Wasserdampfdestillation entwickelt. Auch die Anwendung überhitzten Wasserdampfes wurde vorgeschlagen. Für die Bestimmung des Fluorid-Ions ergeben sich durch die Entwicklung ionenspezifischer Fluoridelektroden neue Bestimmungsmöglichkeiten, entweder durch potentiometrische Titration oder durch direkte Potentialmessung mit allen Möglichkeiten der Automatisierung durch Anwendung von Probenwechslern in Verbindung mit Meßwertaufzeichnungen durch Schreiber oder Drucker.

Als weiterer entscheidender Fortschritt in der analytischen Chemie des Fluors ist die Entwicklung eines direkten photometrischen Bestimmungsverfahrens mit Cer-Alizarin-Komplexonat anzusehen, das die Möglichkeit zur Fluoridbestimmung im ppm-Bereich bietet. Auch hier ist die Möglichkeit zur Automatisierung unter Anwendung von Durchflußküvetten und mit Hilfe registrierender Photometer gegeben.

## 2. Aufschluß und Trennungungsverfahren

### 2.1 Aufschluß durch Veraschen

Der Aufschluß durch Veraschen bei 550° C nach Tränken mit Calciumacetatlösung ist neben dem Aufschluß nach Wurtzschmitt (1951) die in DIN 52 161, Bl. 4, vorgeschriebene Methode zum Aufschluß von imprägnierten Holzproben. OELSCHLÄGER (1968) macht auf verschiedene Fehlerquellen bei dieser Arbeitsweise aufmerksam. Die keramische Auskleidung der üblichen Muffelöfen aus Schamotte enthält Fluor, das bei Glüh Temperatur abgegeben wird und zu einer Anreicherung in den alkalischen Aschen führt. Die Fluorabgabe beginnt bei etwa 450° C und ist bei 550° C bereits



von deutlichem Einfluß auf das Analysenergebnis. Eine niedrigere Aufschlußtemperatur als 550° C ist jedoch nicht anzustreben, da der Aufschluß sonst zu lange Zeit in Anspruch nimmt. OELSCHLÄGER (1968) empfiehlt daher die gasdichte Auskleidung der Muffelöfen mit Nickelblech, um die Aufnahme von Fluor aus dem Ofenmaterial auszuschließen.

Die Arbeiten von OELSCHLÄGER (1968) befassen sich im wesentlichen mit der Bestimmung des natürlichen Fluorgehaltes in organischem Probematerial, der sich in Größenordnungen von 0,001 - 0,0001 % F bewegt. Bei imprägnierten Hölzern ist mit einem Fluorgehalt von etwa 0,05 - 0,5 % F zu rechnen. Bei diesen Fluoridkonzentrationen ist der Einfluß des Ofenmaterials geringer. Dennoch muß diese Fehlermöglichkeit bei Präzisionsanalysen im Grenzbereich berücksichtigt werden.

Um beim Veraschen von imprägnierten Holzproben Fluoridverluste durch Verdampfen von Fluorwasserstoffsäure und Sublimiere<sup>n</sup> von Ammoniumfluorid zu vermeiden, ist es erforderlich, die Holzzubstanz mit Calciumacetat zu durchtränken, um flüchtige Fluorverbindungen als Calciumfluorid zu binden. In DIN 52 161, Bl. 4, wird vorgeschrieben, die als Tränkflüssigkeit dienende Calciumacetatlösung nach der Tränkung im Vakuum und vor der Veraschung abzugießen. Diese Handhabung erscheint nicht in allen Fällen richtig zu sein. Wenn es sich um die Untersuchung frisch imprägnierter Holzproben handelt, ist es denkbar, daß Calciumfluorid auch an der Holzoberfläche und in der Lösung gebildet wird. Durch Abgießen der überschüssigen Tränkflüssigkeit würden diese Anteile verlorengehen. Es ist daher notwendig, überschüssige Tränkflüssigkeit zu filtrieren und das Filter ebenfalls zu veraschen oder die Tränkflüssigkeit nicht abzugießen, sondern die Probe vor der Veraschung vollständig einzutrocknen. Dieser Weg wurde bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen beschritten.

## 2.2 Aufschluß durch oxydative Zerstörung mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid

Die oxydative Zerstörung mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid wurde bereits früher zum Aufschluß von Holzproben für eine nachfolgende Schutzmittelbestimmung vorgeschlagen (LÄMMKE 1966, 1967). Das Verfahren gestattet eine besonders schnelle und

vollständige Zerstörung der Holzsubstanz, ohne daß Fremdsalze in die Lösung eingebracht werden. Will man dieses Aufschlußverfahren zur nachfolgenden Fluoranalyse anwenden, ist die Flüchtigkeit der Fluoride mit Schwefelsäure zu berücksichtigen. Der Aufschluß muß daher in der Destillationsapparatur erfolgen, wobei unmittelbar im Anschluß an die oxydative Zerstörung der Holzprobe die Destillation des Fluors durchgeführt wird. In dieser Weise wurden Holzbohrkerne mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid in einer Wasserdampfdestillationsapparatur aufgeschlossen und die klare schwefelsaure Lösung nachfolgend der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Untersuchung des Destillats ergab deutlich saure Reaktion (pH 3,05 bis 3,15), deutliche Oxydationswirkung gegenüber Kaliumjodid sowie Reduktionswirkung gegenüber Kaliumpermanganat. Quantitative Untersuchungen ergaben bei Anwendung von 3 g Holz einen Laugenverbrauch des Destillates von 95,6 ml 0,1 n-NaOH/l und einen aus dem Kaliumpermanganatverbrauch errechneten Gehalt an  $H_2O_2$  von 2177 mg/l. Der Peroxidgehalt der Destillate konnte durch einstündiges Rühren der Proben mit Silberoxid oder Braunstein vollständig entfernt werden. Die so behandelten Lösungen zeigten deutliche Gasentwicklung und nach Beendigung der Reaktion keinerlei Peroxidreaktionen.

Eine Überprüfung der Destillate ergab weiterhin, daß sie sulfathaltig waren. Ein Sulfatgehalt im Destillat war bei den üblichen Destillationen von Salzen, Lösungen oder Aschen nicht festgestellt worden, und das Überdestillieren oder Überspritzen von Schwefelsäure ist in der Destillationsapparatur nicht möglich. Es muß daher vermutet werden, daß flüchtige Schwefelverbindungen wie Schwefeltrioxid oder auch Peroxoverbindungen wie Carosche Säure oder das Anhydrid der Peroxodischwefelsäure, Dischwefelheptoxid  $S_2O_7$ , gebildet werden und in die Vorlage gelangen. Die sich in Folgereaktionen bildende Schwefelsäure kann Anlaß zu Störungen des nachfolgend angewendeten Analysenverfahrens geben. Darauf ist bei einer Abstimmung von Aufschluß und Analysenverfahren zu achten.

### 2.3 Abtrennung des Fluors durch Wasserdampfdestillation aus schwefelsaurer Lösung in einer automatisch arbeitenden Apparatur

Zur Abtrennung des Fluors aus Aufschlußlösungen schlägt die DIN 52 161, Bl. 4 (1968) die Vakuumdestillation und die Wasserdampfdestillation mit Perchlorsäure vor. In beiden Fällen wird die Temperatur im Destillationsgefäß manuell geregelt. Es er-

scheint wünschenswert, die Destillation apparativ so zu vereinfachen, daß eine Beaufsichtigung und Regelung des Destillationsablaufes überflüssig wird. Weiterhin ergibt sich die Frage, ob bei der Destillation die teure und in Gegenwart organischer Substanzen zu Explosionen neigende Perchlorsäure nicht in Anlehnung an das Verfahren von Willard und Winter (1933) durch Schwefelsäure ersetzt werden kann.

Für die Durchführung der Destillation wurde die nachfolgend beschriebene Apparatur<sup>1</sup> mit Erfolg benutzt (Bild 1). Die Apparatur besteht aus einem Dampfgenerator mit Tauchmantelelektroden (1), der über ein Niveaurühr (2) gespeist wird. Der Wasserdampf strömt in den Probenraum (3), der von einem Mantelgefäß umgeben ist, in dem durch eine Heizpatrone (4) Essigsäure-iso-amylester (isomerenfrei, Kp 140 ... 142° C) unter Rückfluß am Sieden gehalten wird. Die Probe und die zur Destillation erforderliche Schwefelsäure werden durch den Trichter (5) in den Probenraum eingefüllt. Das Fluor wird über den Tropfenfänger (6) durch den Intensivkühler (7) in die Vorlage (8) abdestilliert. Nach Beendigung der Destillation kann der Probenraum mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe über den Dreiweghahn (9) entleert und gereinigt werden. Die Destillation läuft völlig automatisch ab. Der Dampfgenerator sorgt für ständige Wasserdampfbzufuhr, durch das Heizmantelgefäß mit siedendem Essigsäure-iso-amylester ist im Probenraum ständig die erforderliche Temperatur gewährleistet. Durch Anordnung einer Normalschliffverbindung NS 29 zwischen Probenraum (3) und Tropfenfänger (6) ist es möglich, auch stückige Holzproben und größere Mengen Holzasche nach Abnehmen des Tropfenfängers (6) einzufüllen und der Destillation zu unterwerfen.

Zur Erprobung der Destillationsapparatur wurden zunächst Versuche zur Festlegung der Destillationsdauer durchgeführt. 25 ml einer Fluorstandardlösung, die 24,6 mg F enthielten, wurden 15, 30 und 45 Minuten in der beschriebenen Apparatur destilliert. Die Destillate wurden zu 1000 ml aufgefüllt und in jeweils 10 ml entsprechend 24,6 γ F der Fluorgehalt nach dem nachfolgend beschriebenen photometrischen Verfahren mit Cer-Alizarin-Komplexonate-Reagenz ermittelt. Ebenso wurde der Fluorgehalt

---

<sup>1</sup> Hersteller: Glasapparatefabrik W. Büchi, Flawil, Schweiz



in gleicher Weise an 25 ml Standardlösung ermittelt, die ohne Destillation zu 1000 ml aufgefüllt worden war. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1    Erforderliche Destillationsdauer zur Fluorbestimmung

| Fluor gegeben<br>γ | Destillationsdauer<br>min | Fluor gefunden<br>γ |            |
|--------------------|---------------------------|---------------------|------------|
| 24,6               | ohne Destillation         | 24,6                | Mittelwert |
|                    |                           | 24,6                | 24,6       |
|                    |                           | 24,6                |            |
|                    |                           | 24,6                |            |
|                    | 15                        | 22,2                | Mittelwert |
|                    |                           | 22,2                | 22,6       |
|                    |                           | 23,0                |            |
|                    |                           | 23,0                |            |
|                    | 30                        | 24,7                | Mittelwert |
|                    |                           | 24,6                | 24,7       |
|                    |                           | 24,8                |            |
|                    |                           | 24,7                |            |
|                    | 45                        | 24,6                | Mittelwert |
|                    |                           | 24,8                | 24,6       |
|                    |                           | 24,6                |            |
|                    |                           | 24,6                |            |

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Analysendaten geht hervor, daß in der verwendeten Apparatur die Hauptmenge des Fluors bereits nach 15 Minuten abdestilliert ist. Eine vollständige Destillation ist jedoch erst nach 30 Minuten erreicht. Eine Verlängerung der Destillationsdauer auf 45 Minuten ist nicht mehr erforderlich, so daß für die folgenden Untersuchungen eine Destillationsdauer von 30 Minuten festgelegt wurde.

Zur weiteren Prüfung des Destillationsverfahrens wurden abgestufte Fluormengen von 0,25 bis 5 mg F der Destillation unterworfen. Die Destillate wurden zu 1000 ml

aufgefüllt und jeweils 10 ml entsprechend 2,5 bis 50  $\gamma$  F zur Einzelbestimmung verwendet. Die Bestimmung erfolgte wiederum spektralphotometrisch mit Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenz. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Destillation abgestufter Fluormengen

| Fluor gegeben<br>$\gamma$ | Fluor gefunden<br>$\gamma$   | Mittelwert<br>$\gamma$ |
|---------------------------|------------------------------|------------------------|
| 50                        | 48,6<br>48,6<br>49,0<br>49,0 | 48,8                   |
| 40                        | 39,8<br>39,8<br>39,6<br>39,6 | 39,7                   |
| 30                        | 30,2<br>30,2<br>28,8<br>28,8 | 30,0                   |
| 20                        | 20,0<br>20,0<br>20,0<br>20,0 | 20,0                   |
| 10                        | 10,1<br>10,1<br>10,0<br>10,0 | 10,1                   |
| 5                         | 5,2<br>5,1<br>5,0<br>5,1     | 5,1                    |
| 2,5                       | 2,6<br>2,6<br>2,8<br>2,8     | 2,7                    |

Nach den in Tabelle 2 angegebenen Analysendaten ist es mit dem angegebenen Destillationsverfahren möglich, Fluormengen von 0,25 bis 5 mg F aus schwefelsaurer Lösung innerhalb 30 Minuten quantitativ zu destillieren. Im Grenzbereich ergeben sich geringe Abweichungen, die dadurch zu erklären sind, daß die Grenzen des Bestimmungsverfahrens bei 2,5 bzw. 50  $\gamma$  F erreicht werden.

#### 2.4 Abtrennung des Fluors mit überhitztem Wasserdampf

Der Vorschlag, zur Wasserdampfdestillation des Fluors überhitzten Wasserdampf zu benutzen, geht auf eine Veröffentlichung von SEEL (1964) zurück. Die ursprünglich von SEEL angegebene Apparatur ist in einer abgewandelten Form im Handel.<sup>1</sup> (Abb. 2).

Der für die Destillation erforderliche Wasserdampf wird durch einen Quarzheizstab erzeugt und durch Vorbeiströmen an einem zweiten Quarzheizstab auf ca. 250° C überhitzt. Der Dampf tritt in den Probekolben, der die Probe und hochkonzentrierte Phosphorsäure enthält. Das Destillat wird kondensiert und gesammelt. Durch die Anwendung des überhitzten Wasserdampfes stellt sich im Probekolben eine Temperatur ein, die über 140° C liegt. Bei der erhöhten Temperatur sind die üblicherweise zur Destillation verwendeten Säuren wie Schwefelsäure und Perchlorsäure bereits teilweise flüchtig. Phosphorsäure wurde vorgeschlagen, da sie von den möglichen Säuren die geringste Flüchtigkeit besitzt. Versuche mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure ergaben, daß alle drei Säuren bei der Destillation mit ins Destillat gelangen. Die Gewinnung reiner fluorhaltiger Lösungen ist mit dieser Destillationsapparatur nicht möglich.

Das Verfahren von SEEL (1964) trägt diesem Umstand allerdings Rechnung, da es im Anschluß an die Destillation keine direkte Fluorbestimmung vornimmt, sondern die abdestillierte Fluorkieselsäure mit Silberoxid umsetzt und die freigesetzte äquivalente Silbermenge titrimetrisch erfaßt. Da die überdestillierte Phosphorsäure kein lösliches Silbersalz bildet, stört sie nicht. Andere Säuren, die flüchtig

---

<sup>1</sup> Hersteller: Firma Normag, Hofheim am Taunus

sind und lösliche Silbersalze bilden, verursachen dagegen Störungen, die einen zu hohen Fluoranteil vortäuschen. Die Arbeit von SEEL enthält Hinweise, wie Störungen durch Sulfat und Nitrat vermieden werden können. Das Verfahren wurde in erster Linie zur Untersuchung von Mineralen angewendet, wobei weitere Störungen nicht zu erwarten waren.

Durch mitgerissenes Phosphat und Sulfat werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Analysenverfahren zum Teil gestört. Bei der Untersuchung von Holzschutzmitteln und Holzaschen wurden im Vergleich zu anderen Untersuchungsmethoden immer zu hohe Fluorwerte erhalten. In einem Sonderfall allerdings kann das Verfahren Vorteile bieten. Wegen der hohen Destillationstemperatur werden auch Fluoride wie Thorium- und Zirkonylfluorid, die der normalen Wasserdampfdestillation widerstehen, zerstört und ihr Fluorgehalt abdestilliert. Unterwirft man dieses Destillat nochmals der normalen Wasserdampfdestillation, erreicht man eine Abtrennung von der mitgerissenen Phosphorsäure und kann das Fluorid bestimmen. Auf diese Weise konnte der Fluorgehalt von Bohrkernen, die zuvor mit Zirkon-Alizarin-Reagenz zur Bestimmung der Eindringtiefe behandelt worden waren, quantitativ ermittelt werden.

### 3. Bestimmungsverfahren

#### 3.1 Anwendung einer ionenspezifischen Fluoridelektrode

Die bekannteste ionenspezifische Elektrode ist die Glaselektrode, die seit langem zur Bestimmung des pH-Wertes Verwendung findet. Die Funktion einer derartigen Elektrode beruht darauf, daß ihr Potential direkt von der Aktivität eines bestimmten Ions abhängig ist. Da die Aktivität in Beziehung zur Konzentration eines Ions in Lösung steht, ist die Konzentrationsbestimmung durch Potentialmessung möglich. Ebenso kann eine derartige Elektrode zur Messung von Potentialänderungen im Verlauf einer Titration und damit zur Ermittlung des Titrationsendpunktes dienen.

Außer der Glaselektrode gibt es heute im Handel eine ganze Reihe ionenspezifischer Elektroden. Über ionenspezifische Fluoridelektroden wurden seit 1966 eine große Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten veröffentlicht. (FRANT 1966, RABY 1967,

LINGANE 1967, DURST 1967, ORENBURG 1967, VAN LOON 1968, MESMER 1968, SCRINIVASAN 1968, SINGER 1968, BOCK 1968, BAUMANN 1968, ELPERS 1968, PLUCINSKI 1968, CROSBY 1968, TAVES 1968, VANDERBORGH 1968, ANFALT 1968, WARNER 1969, LIGHT 1969, HARWOOD 1969, HARZDORF 1969, EDMOND 1969, JONES 1969, GAMSJÄGER 1969, KE 1969, SIMON 1970 mit 274 Literaturangaben)

Das Meßsystem der Fluoridelektrode besteht aus einem membranartigen Lanthanfluorid-Einkristall, der die Standardlösung im Innern der Elektrode von der zu untersuchenden Lösung trennt. Der Einkristall ist nur für Fluorid leitend. Da die Lösung im Innern der Elektrode festgelegte Mengen an Fluorid- und Chlorid-Ionen enthält, entsteht ein konstantes Potential zwischen der inneren Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode und dem inneren Elektrolyten sowie dem Elektrolyten und der inneren Oberfläche des Einkristalls. Auf diese Weise werden Änderungen des Elektrodenpotentials nur durch Änderungen der Fluorid-Ionen-Aktivität in der Meßlösung verursacht.

Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials  $E$  von der Fluorid-Ionen-Aktivität  $A_{F^-}$  läßt sich durch eine abgewandelte Form der Nernstschen Gleichung ausdrücken. (7)

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log A_{F^-}$$

$E$  = Gesamtpotential des Systems

$E_0$  = Anteil des Gesamtpotentials resultierend aus innerer und äußerer Bezugselektrode und innerem Elektrolyten

$R$  = allgemeine Gaskonstante

$F$  = die beim Austausch einer elektrischen Elementarladung durch ein Grammäquivalent übergeführte Elektrizitätsmenge

$T$  = Temperatur in ° Kelvin

$A_{F^-}$  = Fluorid-Ionen-Aktivität in der Probelösung

Durch Einsetzen der Konstanten  $R$  und  $T$  und Festlegung einer Temperatur von 25° C ergibt sich für den Ausdruck

$$2,3 \frac{RT}{F} \text{ ein konstanter Faktor von } 59,16 \text{ mV.}$$

Die untere Nachweisgrenze der Elektrode ist durch die sehr geringe aber meßbare Löslichkeit des Einkristalls begrenzt. In neutralen Lösungen liegt die Grenze unterhalb  $10^{-6}$  m (0,02 ppm) Fluorid. Mit der Elektrode lassen sich zwar sehr geringe Fluoridkonzentrationen erfassen. Da sie jedoch nach einer logarithmischen Abhängigkeit arbeitet, ist sie nicht geeignet, kleine Änderungen der Fluorid-Aktivität gegenüber hohem Gesamtgehalt an Fluorid zu registrieren. Die Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials ergibt sich einmal aus dem Nerust-Faktor  $2,3 \cdot \frac{RT}{F}$ , zum anderen daraus, daß Löslichkeitsänderungen des inneren Elektrolyten erfolgen.

Weiteren Einfluß hat die Fremdionenaktivität der Lösung auf das Elektrodenpotential. Ionen, die mit Lanthan Komplexe bilden oder schwerlösliche Verbindungen eingehen, wie z.B. Citrat, Phosphat oder Bicarbonate, verzögern die Potentialeinstellung. Sie stören ebenfalls bei Titrationen mit Lanthannitrat. Der Einkristall spricht außer auf Fluorid auch auf Hydroxylionen an. Bei pH-Werten  $> 7$  ist die Messung der Fluoridionenaktivität nicht mehr möglich. Im sauren pH-Gebiet bildet das Wasserstoff-Ion mit Fluorid Komplexe wie undissoziierte Flußsäure HF und das Anion  $\text{HF}_2^-$ , die durch die Elektrode nicht erfaßt werden. Dieser Effekt tritt im pH-Bereich  $< 5$  ein. Die Messung kann daher nur im pH-Bereich 5 - 7 erfolgen. Störungen werden weiterhin durch Kationen verursacht, die mit Fluorid stabile Komplexe oder schwerlösliche Verbindungen bilden wie Eisen, Aluminium, Cer, Thorium, Zirkon u.a.

Mit der ionenspezifischen Fluoridelektrode wird die Fluorid-Aktivität gemessen. Von analytischem Interesse ist jedoch die Konzentration an Fluorid. Zwischen Aktivität und Konzentration besteht folgende Beziehung:

$$A = \gamma \cdot C$$

A = Aktivität

$\gamma$  = Aktivitätskoeffizient

C = Konzentration

Im Idealfall ist der Aktivitätskoeffizient  $\gamma = 1$ . Dann sind Aktivität und Konzentration identisch. Der Aktivitätskoeffizient ist in starkem Maße vom Verdünnungs-



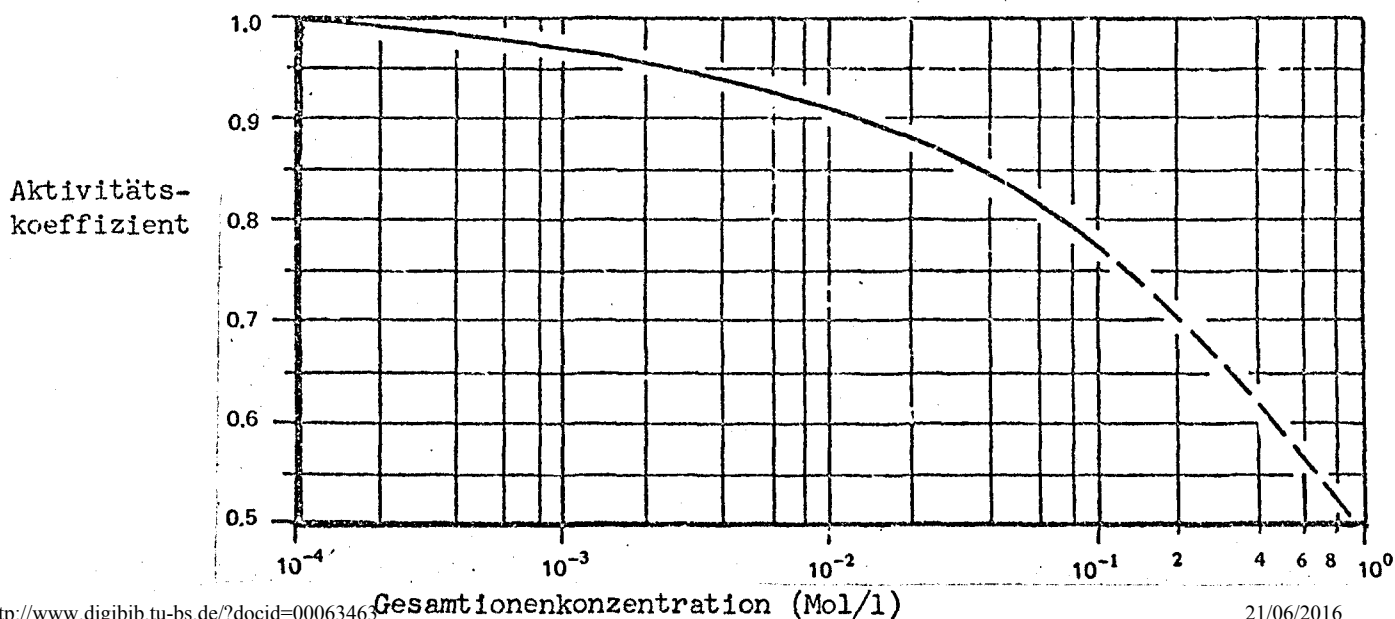
grad bzw. vom Gesamtionengehalt eines Elektrolyten abhängig. In Tabelle 3 ist die Fluoridionenaktivität bei 25° C in reiner Natriumfluoridlösung der molaren Konzentration gegenübergestellt.

Tabelle 3 Fluoridionenaktivität und Konzentration an NaF

| Fluoridaktivität<br>Mol/l | NaF Konzentration<br>Mol/l |
|---------------------------|----------------------------|
| $0,77 \cdot 10^{-1}$      | $10^{-1}$                  |
| $0,91 \cdot 10^{-2}$      | $10^{-2}$                  |
| $0,97 \cdot 10^{-3}$      | $10^{-3}$                  |
| $10^{-4}$                 | $10^{-4}$                  |
| $10^{-5}$                 | $10^{-5}$                  |
| $10^{-6}$                 | $10^{-6}$                  |

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß im Konzentrationsbereich  $< 10^{-3}$  molar bei reinen Lösungen Aktivität und Konzentration praktisch gleichgesetzt werden können. Andere Verhältnisse liegen vor, wenn Fremdionen in der Lösung vorhanden sind, da der Aktivitätskoeffizient von der Gesamtionenkonzentration abhängt. In Abb. 3 ist die Änderung des Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Gesamtionenkonzentration graphisch dargestellt.

Abb. 3 Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Gesamtionenkonzentration



Die Gesamtionenkonzentration  $I$  gemischter Elektrolyte lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$I = 1/2 \sum Z_i^2 C_i$$

$C_i$  = Konzentration jedes einzelnen Ions

$Z_i$  = Ladung des Ions

Als Beispiel soll die Gesamtionenkonzentration  $I$  einer Lösung berechnet werden, die folgende Zusammensetzung hat:

0,05 Mol/l NaF  
0,20 Mol/l  $K_2SO_4$   
0,15 Mol/l NaCl

Die Gesamtionenkonzentration berechnet sich wie folgt:

| Ion         | $Z_i^2$ | $C_i$         |      |
|-------------|---------|---------------|------|
| $Na^+$      | 1       | (0,05 + 0,15) | 0,20 |
| $K^+$       | 1       | (2 · 0,20)    | 0,40 |
| $SO_4^{--}$ | 4       | 0,20          | 0,80 |
| $Cl^-$      | 1       | 0,15          | 0,15 |
| $F^-$       | 1       | 0,05          | 0,05 |
| Summe       |         |               | 1,60 |

Gesamtionenkonzentration  $1/2 \cdot 1,60 = 0,80$  Mol/l

Der Aktivitätskoeffizient für das Fluoridion ist nach Abb. 3 entsprechend zu korrigieren.

Diese theoretischen Zusammenhänge müssen berücksichtigt werden, wenn man die Elektrode richtig anwenden will. Sie haben besondere Bedeutung, wenn Konzentrationsbestimmungen direkt mittels Aktivitätsmessungen erfolgen sollen.

### 3.1.1 Potentiometrische Titration des Fluorids mit Lanthannitrat

In Kombination mit einer Bezugselektrode stellt die Fluoridelektrode ein geeignetes System zur Ermittlung des Endpunktes potentiometrischer Titrations dar. In diesem Falle kommt es nicht auf den Absolutwert des Potentials, sondern nur auf die Potentialänderung im Äquivalenzpunkt an. Die in Abschnitt 3.1 erörterten Zusammenhänge, insbesondere die Beziehungen zwischen Aktivität und Konzentration, gewinnen dabei keine Bedeutung. Lediglich auf die beschriebenen Störmöglichkeiten durch Fremdionen und auf Einhaltung des pH-Wertes muß geachtet werden.

Zur Titration wurde Lanthannitratlösung gewählt. Andere Titrationsmittel sind möglich, jedoch ergeben sie entweder langsamere Potentialeinstellung, stärkere pH-Abhängigkeit oder geringere Titerbeständigkeit. Die Normalität des Titrationsmittels sollte 0,1 n nicht unterschreiten, da sonst die Potentialsprünge zu klein werden. Sofern ausreichend Fluor zur Analyse vorliegt, ist die Anwendung einer 0,1 molaren oder 0,5 normalen Maßlösung unter Umständen vorzuziehen..

Die Titration erfolgte nach den üblichen Richtlinien der potentiometrischen Titration unter Zugabe konstanter Teilvolumina der Maßlösung und Potentialmessung mit einem Millivoltmeter. Die Ermittlung des Endpunktes erfolgte graphisch und bei kleinen Volumenschritten rechnerisch nach dem Verfahren von HAHN (1926).

Als Beispiel soll die Titration einer 0,01 normalen Natriumfluoridlösung mit 0,1 n Lanthannitratlösung angegeben werden, wobei die Endpunktsermittlung rechnerisch erfolgte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 (Anlage 3) zusammengestellt.

Weiterhin wurden ca. 0,01 n Magnesiumsilikofluorid-Lösungen titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 (Anlage 4) angegeben und in Abb. 3 graphisch dargestellt.

#### Arbeitsvorschrift

Für die Durchführung der potentiometrischen Titration wird folgende Arbeitsvorschrift angegeben:

siehe Seite 15

erforderliche Geräte:

verwendetes Fabrikat:

Ionenspezifische Fluoridelektrode

Orion Instruments  
model 94 - 09

Bezugselektrode

Quecksilbersulfatelektrode  
Metrohm EA 406  
Thalamid-Elektrode  
Schott S<sub>1</sub> 40

Bürette, möglichst Motorkolbenbürette  
mit Schrittschaltwerk

Metrohm Dosimat

Voltmeter

Metrohm Compensator E 388

Reagenzien:

Natriumfluorid-Standardlösung: 2,211 g und 0,2211 g Natriumfluorid p.A., das zuvor im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet wurde, werden zu 1 Liter in Wasser gelöst. Die Standardlösungen mit entsprechend 1 und 100 mg  $F^-$ /ml werden bei Bedarf entsprechend verdünnt.

0,1 n - Lanthan<sup>+++</sup>-Maßlösung: 14,434 g  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  p.A. werden zu 1 Liter gelöst. Der Faktor der Lösung wird durch potentiometrische Titration einer bekannten Menge Fluorid aus einer der Standardlösungen ermittelt.

Natriumacetat p.A.

Durchführung:

Die zu titrierende Probe, die in 50 ml ca. 2 - 50 mg  $F^-$  enthalten soll, wird zunächst auf ihren pH-Wert geprüft. Sofern dieser wesentlich unter 5 oder über 7 liegt, muß überschüssige Säure oder Lauge zunächst abgestumpft werden. Der für die Titration notwendige pH-Bereich wird durch Zugabe von 1 g Natriumacetat als Puffer eingestellt. In die Probe werden die Elektroden eingetaucht. Unter ständigem Rühren wird aus einer Bürette in Teilschritten die Maßlösung zugegeben. Je nach Fluoridgehalt der Probe wählt man 0,10 bzw. 0,50 ml als Teilschritt. Nach jedem Titrierschritt wartet man, bis das Potential konstant geworden ist, und

zeichnet das Potential in Abhängigkeit von der zugesetzten Reagenzmenge auf, bevor das nächste Teilvolumen zugefügt wird. Die Titration wird fortgesetzt, bis die größte Potentialänderung zwischen zwei Teilschritten überschritten ist.

Berechnung: Der Reagenzverbrauch ergibt sich bei graphischer Darstellung aus dem Wendepunkt der Titrationskurve. Bei kleinen Teilschritten errechnet er sich nach folgender Beziehung:

$$V = V_1 + V_T \frac{\Delta \Delta mV_1}{\Delta \Delta mV_1 + \Delta \Delta mV_2}$$

$V$  = Reagenzverbrauch

$V_1$  = Reagenzverbrauch vor Erreichen der größten Potentialdifferenz

$V_T$  = Volumen des Teilschrittes

$\Delta \Delta mV_1$  = Differenz der Potentialänderung beim Teilschritt vor der größten Potentialdifferenz

$\Delta \Delta mV_2$  = Differenz der Potentialänderung beim Teilschritt nach der größten Potentialdifferenz

Beispiel:

| Reagenzverbrauch<br>ml | Potential<br>- mV | $\Delta mV$ | $\Delta \Delta mV$ |
|------------------------|-------------------|-------------|--------------------|
| 4,50                   | 374,2             | 6,0         |                    |
| 4,60                   | 368,2             | 7,3         |                    |
| 4,70                   | 360,9             | 10,2        |                    |
| 4,80                   | 350,7             | 14,8        |                    |
| 4,90                   | 335,9             | 26,9        | 12,1               |
| 5,00                   | 309,0             | 25,6        | 1,3                |
| 5,10                   | 283,4             |             |                    |

$$V = 4,90 + 0,10 \frac{12,1}{12,1 + 1,3}$$

$$V = 4,99$$

1 ml 0,1 n  $La^{+++}$  Lösung entspricht 1,9 mg F

### 3.1.2 Bestimmung kleiner Fluoridmengen durch direkte Potentialmessungen

Während bei der potentiometrischen Titration die Fluoridelektrode lediglich zur Bestimmung von Potentialdifferenzen herangezogen wird, wobei der Absolutwert des Potentials unwichtig ist, besteht außerdem die Möglichkeit, durch genaue Messung des Absolutpotentials die Fluoridkonzentration in Lösungen zu bestimmen. Auf diese Weise wird die Empfindlichkeit des Meßverfahrens erheblich erhöht, da wegen der logarithmischen Charakteristik der Fluoridelektrode geringe Potentialänderungen nicht mehr sicher verfolgt werden können. Direkte Potentialmessungen sind dagegen bis zu Konzentrationsbereichen von  $10^{-6}$  m Fluorid möglich. Diese Arbeitsweise verlangt in meßtechnischer Hinsicht größere Aufmerksamkeit als die Messung der Potentialdifferenz bei der Titration. Voraussetzung ist ein Meßinstrument ausreichender Empfindlichkeit, das Messungen mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 mV im gesamten Bereich gestattet. Das Instrument muß absolut nullpunktstabil sein. Weiterhin sollte es möglichst über exakt zu regelnde Gegenspannung zur Eichung des Nullpunktes verfügen. Bei unseren Untersuchungen hat sich ein Kompensations-Röhrenvoltmeter gut bewährt.

Das gemessene Potential ist von der Fluoridaktivität in der Lösung abhängig. Nur in verdünnten Lösungen ist die Aktivität mit der Konzentration identisch. In konzentrierten Lösungen ist die gemessene Aktivität immer kleiner als die gesuchte Konzentration. Diese Differenzen können durch Eichung im gewünschten Meßbereich aufgehoben werden. Von großem Einfluß auf die Fluoridionenaktivität ist die Konzentration an Fremdionen. Sofern man beabsichtigt, Fluorid neben anderen Ionen zu bestimmen, ist es erforderlich, die Eichung mit einer Fremdionengrundlösung durchzuführen, die in ihrer Zusammensetzung den Verhältnissen in der zu messenden Lösung entspricht. Weiterhin besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Lösungen mit Gehalt an Fremdionen wie Natriumchlorid oder Natriumacetat eine konstante, hohe Fremdionenkonzentration in der Meßlösung zu erzeugen, gegen die geringe Schwankungen im Fremdionengehalt der ursprünglichen Lösungen nicht ins Gewicht fallen. Die Zugabe der Fremdionenlösung kann gleichzeitig zur Einstellung des für die Titration optimalen pH-Wertes dienen, wenn eine entsprechende Fremdionenpufferlösung verwendet wird. Eine Zugabe von Citrat zu dieser Lösung ist zu empfehlen, um  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  und  $\text{Cr}^{+++}$  zu maskieren. Auf diese Weise lassen sich Störungen weitgehend ausschalten.



Zur Messung wird zunächst eine Eichkurve aufgestellt, wie sie in Tabelle 6 (Anlage 6 und Abb. 4 (Anlage 7) angegeben ist. Da das Potential der Meßkette eine logarithmische Abhängigkeit von der Aktivität des zu messenden Ions zeigt, wählt man zur Aufzeichnung zweckmäßigerweise halblogarithmisches Papier. Vor Durchführung jeder Messung müssen weiterhin die Elektroden geeicht werden, wie dies auch bei der Messung des pH-Wertes mit Glaselektroden notwendig ist. Man verwendet Standardlösungen, wie sie bei der Aufstellung der Eichkurve benutzt wurden, in einer Konzentration, die in der Nähe des zu erwartenden Meßbereiches liegt. Abweichungen im Elektrodenpotential werden dann durch Gegenspannung ausgeglichen, bis das Potential der Eichlösung wieder mit den Werten der Eichkurve übereinstimmt.

Die untere Erfassungsgrenze des Verfahrens liegt bei etwa 0,01 mg Fluor/100 ml. Auch geringere Mengen können noch erfaßt werden, jedoch wird dann der Zeitbedarf für die Messungen zu groß, da die Elektrode zur endgültigen Potentialeinstellung 15 - 20 Minuten benötigt.

#### Arbeitsvorschrift:

Für die Fluoridbestimmung durch direkte Potentialmessung wird folgende Arbeitsvorschrift angegeben.

Erforderliche Geräte: Elektroden und Voltmeter wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben

#### Reagenzien:

Natriumfluoridstandardlösung: wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben

Fremdionenpufferlösung: 57 ml Eisessig, 58 g Natriumchlorid und 300 mg Natriumcitrat werden in ca. 500 ml Wasser gelöst. Unter Kühlung wird der pH-Wert der Lösung mit ca. 5 n NaOH auf 5,0 - 5,5 eingestellt. Die Lösung wird bei 20° C auf 1000 ml aufgefüllt.

#### Durchführung:

Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man aliquote Teile der Fluorid-Standardlösungen entsprechend dem beabsichtigten Meßbereich von etwa 0,01 - 1 mg F. Die

Proben werden mit 50 ml Fremdionenpuffer versetzt und zu 100 ml aufgefüllt. Ein beliebiger Anteil dieser Lösung wird in ein trockenes Becherglas überführt. Unter Rühren wird das Potential der Lösung gemessen. Besonders bei stark verdünnten Lösungen muß abgewartet werden, bis das Potential konstant ist. Das Potential wird über der Fluoridionenkonzentration auf halblogarithmisches Papier aufgetragen. Es entsteht eine lineare Eichkurve entsprechend Abb. 4 (Anlage 7).

Vor der Messung einer Lösung mit unbekannter Konzentration wird die Meßanordnung geeicht. Zu diesem Zweck versetzt man eine bestimmte Fluoridmenge, die in etwa der zu erwartenden Konzentration der unbekannten Lösung entspricht, mit 50 ml Fremdionenpuffer und füllt zu 100 ml auf. Ebenso behandelt man die zu untersuchende Lösung. Man mißt zunächst unter Rühren die Eichlösung. Etwaige Abweichungen des Meßwertes von der Eichkurve werden mit der Gegenspannung des Voltmeters kompensiert, bis der Eichwert genau auf der Eichkurve liegt. Unmittelbar anschließend wird die unbekannte Substanz gemessen.

Berechnung: Aus dem gemessenen Potential der unbekannten Lösung kann mit Hilfe der Eichkurve die Fluoridkonzentration direkt ermittelt werden.

### 3.2 Photometrische Fluoridbestimmung mit Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenz

Durch eine von BELCHER, LEONARD und WEST (1959) erstmalig beschriebene Farbreaktion von Fluoridionen mit dem Cer-III-chelat der Alizarin-3-methylamin-N, N-diessigsäure war die Möglichkeit einer direkten photometrischen Bestimmung kleiner Fluoridmengen gegeben. Das Verfahren wurde zunächst in der Elementaranalyse organischer Substanzen angewendet. Später wurde die Methode von YAMAMURA, WADE und SIKES (1962) eingehend untersucht und von SCHAFER (1963) zur Untersuchung von natürlichen Phosphatgesteinen herangezogen.

Cer-III-Verbindungen bilden mit Alizarin-3-methylamin-N, N-diessigsäure einen weinrot gefärbten Chelatkomplex. Bei Gegenwart von Fluoridionen entsteht daraus ein blau gefärbter Doppelkomplex, über dessen Struktur bisher nichts bekannt ist. Die Farbtiefe des Doppelkomplexes ist direkt der Fluoridionenkonzentration proportional.

Die Farbtiefe ist pH-abhängig, so daß man zweckmäßig in gepufferter Lösung arbeitet. Empfindlichkeit der Reaktion und Beständigkeit des Doppelkomplexes lassen sich durch Zusatz von Aceton oder Acetonitril erhöhen. Durch eine entsprechende Zusammensetzung des Reagenzes läßt sich eine gesonderte Zugabe von Pufferlösung und Aceton zur Analysenprobe vermeiden.

Da im vorliegenden Fall die ursprünglich weinrote Färbung des Reagenzes nach Fluorzugabe in Blau übergeht, ist zu erwarten, daß eine Überlagerung der Spektren des reinen Reagenzes und des fluorhaltigen Doppelkomplexes eintritt. Es ist daher erforderlich, zur Festlegung des Wellenlängenbereiches für die Ausführung der photometrischen Messung eine Gegenüberstellung der Extinktions- und Durchlässigkeitspektren des reinen Cer-Alizarin-Komplexes und des fluorhaltigen Komplexes vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurden jeweils 25 ml des Reagenzes einmal ohne, einmal mit Zusatz von 20  $\gamma$  F zu 100 ml aufgefüllt. Die Extinktions- und Durchlässigkeitspektren beider Lösungen wurden im Wellenbereich 325 bis 750, bzw. 850 nm bei 20° C in 5 cm Schichtdicke im Zeiss-Spektralphotometer mit Quarzmonochromatoren aufgenommen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 7 (Anlage 8) angegeben und in den Abbildungen 5 (Anlage 9) und 6 (Anlage 10) graphisch dargestellt.

Ein Vergleich der Daten in Tabelle 7 und der Bilder 5 und 6 zeigt, daß durch Fluorzugabe das Spektrum des Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenzes zu längeren Wellenlängen verschoben wird. Als möglicher Arbeitsbereich für die analytische Bestimmung kommt der Wellenlängenbereich von 600 bis 630 nm in Frage. Die vorliegenden Untersuchungen wurden bei 615 nm durchgeführt.

Voraussetzung für die Anwendung eines photometrischen Meßverfahrens ist, daß die untersuchte Färbung weitgehend das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt, das eine lineare Abhängigkeit zwischen Extinktion der gefärbten Lösung und Konzentration des zu bestimmenden Ions fordert. Zur Überprüfung des Verfahrens in dieser Hinsicht wurden steigende Fluoridmengen von 2 bis 100  $\gamma$  F mit je 25 ml Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenz zu 100 ml aufgefüllt und die Extinktion dieser Lösungen nach 15 Minuten in 1 und 5 cm Schichtdicke gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 8 angegeben und in den Abbildungen 7 (Anlage 11) und 8 (Anlage 12) graphisch dargestellt.

Tabelle 8      Abhängigkeit der Extinktion einer Fluor-Cer-Alizarin-Komplexonatlösung von der Fluorkonzentration

| $\gamma$ F | E 5 cm | $\gamma$ F | E 1 cm |
|------------|--------|------------|--------|
| 2          | 0,052  | 10         | 0,069  |
| 4          | 0,132  | 20         | 0,153  |
| 6          | 0,201  | 30         | 0,224  |
| 8          | 0,277  | 40         | 0,294  |
| 10         | 0,348  | 50         | 0,360  |
| 12         | 0,422  | 60         | 0,412  |
| 14         | 0,505  | 70         | 0,450  |
| 16         | 0,572  | 80         | 0,477  |
| 18         | 0,650  | 90         | 0,494  |
| 20         | 0,732  | 100        | 0,503  |
| 22         | 0,820  |            |        |
| 24         | 0,890  |            |        |
| 26         | 0,962  |            |        |
| 28         | 1,02   |            |        |
| 30         | 1,09   |            |        |

Ein Vergleich der Meßergebnisse und der zugehörigen Abbildungen zeigt, daß im Konzentrationsbereich 2 bis 30  $\gamma$  F/100 ml in 5 cm Schichtdicke und 10 bis 50  $\gamma$  F/100 ml in 1 cm Schichtdicke linearer Verlauf der Abhängigkeit und damit ausreichende Übereinstimmung mit dem Lambert-Beerschen Gesetz gewährleistet ist. Erst bei Konzentrationen über 50  $\gamma$  F/100 ml wird eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf sichtbar. Das vorliegende Verfahren gestattet damit die Fluoridbestimmung in den Grenzen von 2 bis 50  $\gamma$  F pro Einzelbestimmung.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens ist es notwendig zu wissen, ob die Entwicklung der photometrisch ausgewerteten Farbtiefe zeitabhängig ist und inwieweit der Farbkomplex zeitlich beständig ist. Zur Nachprüfung in dieser Hinsicht

wurden 25 ml Reagenzlösung mit 15  $\gamma$  Fluorid zu 100 ml aufgefüllt. Extinktion und Transparenz dieser Lösung wurden in abgestuften Zeitabständen gemessen. Die Meßwerte finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9 Abhängigkeit der Extinktion E und der Durchlässigkeit T einer Fluor-Cer-Alizarin-Komplexonat-Lösung von der Zeit

| Zeit der Messung<br>nach Minuten | Extinktion<br>E | Durchlässigkeit<br>T % |
|----------------------------------|-----------------|------------------------|
| 5                                | 0,532           | 29,4                   |
| 10                               | 0,522           | 30,0                   |
| 15                               | 0,513           | 30,7                   |
| 20                               | 0,511           | 30,8                   |
| 25                               | 0,511           | 30,8                   |
| 30                               | 0,510           | 30,9                   |
| 40                               | 0,511           | 30,8                   |
| 50                               | 0,515           | 30,6                   |
| 60                               | 0,519           | 30,3                   |
| nach Stunden                     |                 |                        |
| 2                                | 0,528           | 29,7                   |
| 3                                | 0,513           | 30,7                   |
| 4                                | 0,499           | 31,7                   |
| 5                                | 0,493           | 32,2                   |
| 6                                | 0,491           | 32,3                   |

Aus Tabelle 9 ergibt sich, daß die analytisch ausgewertete Farbtiefe im Zeitraum zwischen 15 und 50 Minuten nach dem Ansetzen der Probe konstant bleibt. Innerhalb dieses Zeitraums sollte die Messung durchgeführt werden.

Störungen des vorliegenden Analysenverfahrens sind nur durch eine geringe Anzahl Ionen zu erwarten. Da das Fluor durch Wasserdampfdestillation isoliert wird, können nur solche Verbindungen stören, die mit Wasserdampf flüchtig sind oder

die eine vollständige Destillation des Fluors verhindern. Bei der Beurteilung von Störungen durch wasserdampf-flüchtige Stoffe ist zu berücksichtigen, daß die untersuchten Proben bei 550° C verascht wurden. Dabei werden verschiedene flüchtige Anionen wie Nitrit, Nitrat, Acetat u.a. zerstört. Als störend ist schließlich in erster Linie Chlorid in Betracht zu ziehen, das beim Veraschen nicht zerstört wird und aus schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf flüchtig ist. Übereinstimmend geht jedoch aus der Literatur hervor, daß Chloride die Bestimmung nicht stören. Dagegen wird auf Störungen durch Sulfate hingewiesen. An diese Störungsmöglichkeit ist zu denken, falls in einer Destillationsapparatur mit unzureichenden Tropfenfängern Schwefelsäure aus dem Destillationsraum durch Spritzen in die Vorlage gelangt. Um den Einfluß der Schwefelsäure auf das Bestimmungsverfahren näher zu untersuchen, wurden Fluormengen von 0,5, 1,0 und 2,0 mg F unter Zusatz abgestufter Mengen 0,1 n-Schwefelsäure zu 1 Liter aufgefüllt. Jeweils 10 ml dieser Lösungen, entsprechend 5, 10 und 20  $\mu$ g F, wurden mit 25 ml Reagenz zu 100 ml aufgefüllt und photometriert. Um gleichzeitig einen etwaigen Einfluß der Schwefelsäurezugabe auf den pH-Wert zu kontrollieren, wurde der pH-Wert der Meßlösungen ebenfalls bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt (Anlage 13).

Aus den Ergebnissen der Tabelle 10 geht hervor, daß die Fluorbestimmung bereits durch geringe Schwefelsäuremengen stark beeinträchtigt wird. Bereits bei einem Gehalt von 0,25 ml 0,1 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 ml Meßlösung werden zu niedrige Fluorwerte erhalten. Diese Wirkung geht offensichtlich auf Sulfationen zurück, da eine auffällige Veränderung des pH-Wertes der stark gepufferten Analysenlösung erst bei 10fach höheren Schwefelsäurezugaben eintritt.

In Zusammenhang mit den Störungen des Analysenverfahrens nach Aufschluß von Holzproben mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid wurde auch der Einfluß des Wasserstoffperoxids untersucht. Wiederum wurden Fluorlösungen unterschiedlichen Gehaltes mit Wasserstoffperoxidlösungen abgestufter Konzentration versetzt und Teilproben photometriert. Einzelheiten der Versuchsdurchführung und die Untersuchungsergebnisse sind aus Tabelle 11 (Anlage 14) ersichtlich.



Die Untersuchungsergebnisse in Tabelle 11 zeigen, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Störung des Bestimmungsverfahrens durch Wasserstoffperoxid nicht eintritt.

Als weitere Störmöglichkeit kommt eine Beeinträchtigung des Destillationsverfahrens durch Metalle in Frage, die mit Fluor so stabile Komplexe bilden, daß eine Destillation aus schwefelsaurer Lösung nicht mehr möglich ist. Als störendes Metall kommt hier Zirkon in Betracht, da der Zirkon-Alizarin-Farblack zur Bestimmung der Eindringtiefe fluorhaltiger Holzschutzmittel im Holz verwendet wird. Es sollte daher nachgeprüft werden, ob der Fluorgehalt von Bohrkernen, an denen bereits die Eindringtiefe des Schutzmittels mit dem Zirkon-Alizarin-Reagenz bestimmt worden war, noch ermittelt werden konnte. Die Schwierigkeit derartiger Untersuchungen besteht darin, daß es nicht möglich ist, Holzbohrkerne mit exakt definiertem Fluorgehalt herzustellen. Das liegt einmal daran, daß die inhomogene Holzstruktur wäßrige Schutzsalzlösungen nur ungleichmäßig aufnehmen kann, und daß andererseits eine völlig unkontrollierbare gasförmige Fluorabgabe vor sich geht. Für die beabsichtigte Untersuchung wurde unter Berücksichtigung dieser Umstände ein sägeraues Fichtenbrett von 24 mm Dicke einmal möglichst gleichmäßig mit einer rd. 10 %igen Schutzmittellösung eines handelsüblichen Holzschutzmittels auf Magnesiumfluor-silikat-Basis gestrichen. Auf die Festlegung einer definierten Aufbringmenge wurde kein Wert gelegt. Aus diesem Brett wurden später statistisch über die Oberfläche verteilt 100 Bohrkern (Durchmesser 8 mm) entnommen. Jeweils 10 Kerne wurden dabei zu einer Analyse zusammengefaßt. An 50 Kernen wurde die Eindringtiefe des Schutzmittels mit Zirkon-Alizarin-Reagenz nach DIN 52 161, Bl. 3 (1967), ermittelt. Alle Kerne wurden dann nach DIN 52 161, Bl. 4 (1968), verascht, einer halbstündigen Wasserdampfdestillation unterworfen und der Fluorgehalt der Destillate nach entsprechender Verdünnung mit Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenz bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 12 angegeben. Zur Erleichterung des Vergleichs wurden alle Mengenangaben auf mg F/Kern umgerechnet. Die Einzelwerte stellen jeweils Mittelwerte aus 10 Kernen dar.

Tabelle 12    Einfluß des Zirkon-Alizarin-Reagenzes  
auf die Fluorbestimmung

| Versuch Nr. | Fluorgehalt/Kern<br>ohne ZA-Reagenz<br>mg | Fluorgehalt/Kern<br>mit ZA-Reagenz<br>mg |
|-------------|---|--|
| 1           | 0,450                                     | 0,240                                    |
| 2           | 0,436                                     | 0,310                                    |
| 3           | 0,400                                     | 0,195                                    |
| 4           | 0,337                                     | 0,150                                    |
| 5           | 0,350                                     | 0,224                                    |
| Mittel      | 0,395                                     | 0,224                                    |

Die Ergebnisse in Tabelle 12 zeigen einmal die großen Schwankungen im Fluorgehalt der einzelnen Holzproben.

Durch die hohe Probenanzahl ist jedoch ein relativ zuverlässiger Mittelwert garantiert, und es zeigt sich deutlich, daß bei Gegenwart von Zirkonverbindungen wegen der Bildung eines stabilen Komplexes eine vollständige Abtrennung des Fluors nicht mehr möglich ist. Für die Fluorbestimmung dürfen daher nur Bohrkern herangezogen werden, die noch nicht auf Eindringtiefe untersucht wurden.

#### Arbeitsvorschrift

Für die Durchführung der photometrischen Bestimmung des Fluorids wird folgende Arbeitsvorschrift angegeben:

erforderliche Geräte:

verwendetes Fabrikat:

Photometer, möglichst Spektral-  
photometer mit üblichem Zubehör  
wie Küvetten unterschiedlicher  
Schichtlänge

Zeiss Spektralphotometer  
PM 4 Q II

Reagenzien:

Natriumfluorid-Standardlösung: wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben

Schwefelsäure, konzentriert

Alizarin-3-methylamin-N, N-diessigsäure  $C_{19}H_{15}NO_8 \cdot 2H_2O$

Ammoniak, konzentriert

Essigsäure, 99 - 100 % D 1,05

Cer-III-nitrat  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Natriumacetat  $CH_3COO Na \cdot 3H_2O$

Aceton

Alle Reagenzien sollen den Reinheitsgrad "zur Analyse" besitzen, nur das Cer-III-nitrat ist zur Zeit nur in der Handelsform "frei von anderen Erden reinst" erhältlich, genügt in dieser Form aber vollständig den vorliegenden Anforderungen.

Das Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenz setzt sich aus drei Einzellösungen und Aceton zusammen.

Lösung I: Alizarin-3-methylamin-N,N-diessigsäure

64,3 mg Alizarin-3-methylamin-N,N-diessigsäure werden in einen 10 ml Meßkolben eingewogen und mit 5 ml Wasser versetzt. Zum Auflösen der Säure fügt man 2 bis 4 Tropf konz. Ammoniak zu und schüttelt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Anschließend gibt man die gleiche Tropfenzahl Eisessig zu, wie vorher Ammoniak verwendet wurde, und füllt zu 10 ml auf. Die Lösung ist intensiv weinrot gefärbt und darf keine Trübung enthalten.

Lösung II: 72,5 mg Cer-III-nitrat werden in 10 ml Wasser gelöst.

Lösung III: Acetatpuffer. 6 g Natriumacetat werden in 50 ml Wasser gelöst. Nach Zufügen von 11,5 ml Eisessig wird zu 100 ml aufgefüllt.

Zur Herstellung des Reagenzes werden in einem 500 ml Meßkolben 330 ml Aceton, 68 ml Puffer (Lösung III), Cer-III-nitrat (Lösung II) und Alizarin-3-methylamin-N,N-diessigsäure (Lösung I) gemischt. Die Lösungen I und II müssen quantitativ in den

Meßkolben gespült werden. Die Reagenzlösung wird mit Wasser zu 500 ml aufgefüllt und ist gebrauchsfertig. Sie ist im Kühlschrank etwa 7 Tage haltbar.

#### Durchführung:

Zur Bestimmung werden 25 ml Reagenz in einem 100 ml Meßkolben mit der zu untersuchenden Lösung, die 2 - 50  $\mu$  F<sup>-</sup> enthalten soll, gemischt und zu 100 ml aufgefüllt. Die Extinktionsmessung erfolgt nach 20 Minuten bei 615 nm. Als Blindwert dient eine Verdünnung von 25 ml Reagenz mit Wasser in 100 ml. Bei Wechsel der Reagenzien und bei Einarbeitung mit dem Verfahren ist es zweckmäßig, den Reagenzienblindwert zu bestimmen und zu berücksichtigen sowie mit einigen Lösungen mit bekanntem Fluoridgehalt Kontrollprüfungen durchzuführen. Etwaige Abweichungen können durch Korrekturfaktoren berücksichtigt werden.

#### Auswertung:

Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve entsprechend Abb. 7 (Anlage 11) und 8 (Anlage 12).

#### Aufschluß und Trennverfahren

Für den Aufschluß von Holzproben und die Abtrennung des Fluorids werden folgende Arbeitsvorschriften angegeben:

##### Aufschluß durch Veraschen:

Holzproben werden auf 2 mm Dicke zerkleinert und in Quarz- oder Nickeltiegeln mit 10 %iger Calciumacetatlösung versetzt, so daß sie schwimmen. Die Proben werden 30 Minuten im Vakuum getränkt und anschließend im Trockenschrank bei Temperaturen von 160° C völlig eingetrocknet. Die getrockneten Proben werden im Muffelofen bei 550° C 12 Stunden verascht.

##### Aufschluß mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid:

Die Holzprobe im Gewicht von ca. 2 - 3 g wird grob zerkleinert durch eine Schliffverbindung am unteren Ende des Tropfenfängers in den Probenraum der betriebsbereiten Destillationsapparatur entsprechend Abb. 1 (Anlage 1) eingebracht. Durch

den Trichter werden 20 ml 30 %iges Wasserstoffperoxid eingefüllt. Anschließend gibt man portionsweise insgesamt 60 ml konz. Schwefelsäure zu, bis die lebhaftere Zersetzungsreaktion beendet ist, und schaltet dann die Dampfzufuhr ein. Aus der klaren und farblosen Aufschlußlösung wird das Fluorid abdestilliert.

Abtrennung des Fluorids mit normalem Wasserdampf:

Fluoridhaltige Lösungen von Holzschutzsalzen oder Imprägnierlösungen werden durch den Einfülltrichter in die betriebsbereite Apparatur entsprechend Abb. 1 (Anlage 1) eingefüllt. Man füllt portionsweise 60 ml konz. Schwefelsäure zu und destilliert 30 min. Das Destillat wird in einem 1 Liter Meßkolben aufgefangen und zu 1 Liter aufgefüllt. Holzaschen werden je nach Menge zerdrückt durch den Einfülltrichter oder durch eine Schliffverbindung am Tropfenfänger eingefüllt und ebenfalls mit 60 ml Schwefelsäure destilliert. Bei größeren Mengen Asche empfiehlt es sich, die Destillationsdauer auf 45 - 60 min zu erhöhen.

#### 4. Anwendung der Analysenverfahren

Die potentiometrische Titration mit 0,1 n Lanthannitratlösung wurde zur Bestimmung des Fluorgehaltes in handelsüblichen Schutzmitteln und Imprägnierlösungen herangezogen. Die Empfindlichkeit der Methode, die relativ geringe Störanfälligkeit und der geringe meßtechnische Aufwand entsprechen der Aufgabe. Die Titration läßt sich mit automatischen Titriergeräten ausführen, wenn ein verhältnismäßig empfindliches Voltmeter verwendet wird. Auf diese Weise lassen sich Routineanalysen wesentlich vereinfachen.

Die Bestimmung durch direkte Potentialmessung eignet sich besonders zur Fluorbestimmung in Holzproben. Sie kann im Anschluß an die oxydative Zerstörung des Holzes mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid vorgenommen werden, da Sulfate und Peroxide nicht stören. Der erhöhte Zeitaufwand durch die Eichung der Meßanordnung fällt bei Serienanalysen nicht mehr ins Gewicht. Demgegenüber bietet der Aufschluß mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid mit anschließender Destillation in der beschriebenen Apparatur eine erhebliche Vereinfachung. Durch die Kombination beider Verfahren ist die Fluorbestimmung im Holz innerhalb einer Stunde möglich.

Das photometrische Verfahren ist besonders durch seine hohe Empfindlichkeit gekennzeichnet. Es kann daher besonders dort angewandt werden, wo noch geringste Spuren an Fluor zu erfassen sind. Eine ausreichende und sorgfältige Verdünnung vorausgesetzt, ist es jedoch geeignet, auch höhere Fluorkonzentrationen sicher zu ermitteln. So konnte mit guter Genauigkeit der Fluorgehalt salzartiger Holzschutzmittel bestimmt werden. Wegen der Störanfälligkeit durch Sulfate kann der Aufschluß mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid nicht angewandt werden. Holzproben müssen durch Veraschen aufgeschlossen und anschließend destilliert werden. Das Verfahren bietet durch Anwendung von Lösungsverdünnern, Durchflußküvetten und registrierenden Photometern die Möglichkeit zur Automatisierung. Eigenschaften und Anwendungsbereiche der beschriebenen Analysenverfahren sind in Tabelle 13 (Anlage 15) zusammengestellt.

Anwendungsbeispiele für die Fluoridbestimmung durch potentiometrische Titration mit Lanthannitrat sind die Bestimmung des Fluorgehaltes von Imprägnierlösungen aus technischen Imprägnieranlagen und die Ermittlung des Fluorgehaltes handelsüblicher Holzschutzmittel. Imprägnierlösungen können nach Verdünnung und Pufferung mit Natriumacetat direkt titriert werden, wenn es sich nicht um arsenhaltige Schutzmittel handelt und wenn der durch Alterung bedingte Gehalt an 3-wertigem Chrom gering ist. Der Arsenatgehalt führt durch Bildung von Lanthanarsenat im gepufferten Medium zu einem Mehrverbrauch an Reagenz. Diese Störung ist nur durch eine Abtrennung des Fluors durch Destillation zu umgehen. Bei Gegenwart von Chrom-III-Ionen wird ein Teil des Fluorids komplex gebunden und der Bestimmung entzogen. Diese Störung läßt sich durch Maskierung des Chroms mit Natriumcitrat umgehen. Die Verhältnisse bei der Titration des Fluorids in Imprägnierlösungen sind in Abb. 9 (Anlage 16) dargestellt. Die Titrationskurven wurden an Imprägnierlösungen des Chrom-Fluor-Kupfer- bzw. Chrom-Fluor-Arsen-Typs erhalten. Einmal wurde der Fluorgehalt nach Abtrennung durch Wasserdampfdestillation bestimmt, dann wurde die Lösungsprobe direkt titriert. Es zeigt sich, daß bei Salzen des CFK-Typs die Titrationskurve der Originallösung und der destillierten Probe identisch sind. Bei diesen Salzen kann daher die Fluorbestimmung direkt in der Lösung erfolgen. Salze vom CFA-Typ zeigen bei direkter Titration einen Mehrverbrauch an Lanthanlösung, der in Beziehung zum Arsengehalt steht. Bei arsenhaltigen Schutzmitteln kann daher auf die Abtrennung des Fluors nicht verzichtet werden.



Weiterhin wurde nach diesem Verfahren der Fluoridgehalt arsenfreier Holzschutzsalze bestimmt und den Herstellerangaben gegenübergestellt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14 Bestimmung des Fluoridgehaltes  
in handelsüblichen Holzschutzmitteln

| Schutzmittel<br>Nr. | Art des Salzes | Fluoridgehalt nach<br>Angabe des Herstellers | Fluoridgehalt<br>ermittelt |
|---------------------|----------------|--|----------------------------|
| 1                   | BF             | 58,6   | 60,2                       |
| 2                   | BF             | 53   | 52,8                       |
| 3                   | TS             | 41   | 41,2                       |
| 4                   | SF             | 37   | 37,0                       |
| 5                   | U              | 26,5   | 26,4                       |

Die Fluoridbestimmung durch direkte Potentialmessung zur Bestimmung des Fluorgehaltes in Holzproben wurde angewandt, indem Standardlösungen bekannten Fluoridgehaltes einmal in der üblichen Weise destilliert wurden und außerdem nach Zugabe von 3 g Holzspänen in der beschriebenen Weise mit Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure behandelt wurden. Die Destillate wurden zu 1 Liter aufgefüllt. Jeweils 10 ml wurden mit 50 ml Fremdionenpuffer versetzt und zu 100 ml aufgefüllt. Mit der geeichten Meßanordnung (Bezugselektrode Quecksilbersulfat) wurde das Potential dieser Lösungen gemessen und der Fluoridgehalt mit der Eichkurve entsprechend Abb. 4 (Anlage 7) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 (Anlage 17) mitgeteilt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Standardlösungen und den Holzdestillaten.

Die photometrische Bestimmung wurde zur Ermittlung des Fluorgehaltes von 10 handelsüblichen Holzschutzmitteln herangezogen. Zum Vergleich standen Angaben der Hersteller über den Fluorgehalt der Schutzmittel zur Verfügung. Von den Schutzmittel-

proben wurden nach gründlicher Durchmischung 300 bis 600 mg eingewogen und mit Wasser zu 1 Liter gelöst. Jeweils 10 mg dieser Lösung wurden 30 Minuten der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde zu 1 Liter aufgefüllt und der Fluorgehalt in aliquoten Teilen von je 10 ml nach dem angegebenen Verfahren bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 16 angegeben. Die in Spalte 4 angegebenen Werte wurden aus vier Einzelbestimmungen gemittelt.

Tabelle 16 Bestimmung des Fluorgehaltes  
in handelsüblichen Holzschutzmitteln

| Schutzmittel<br>Nr. | Art des Salzes | Fluorgehalt nach Angabe<br>des Herstellers | Fluorgehalt<br>ermittelt |
|---------------------|----------------|--|--------------------------|
| 1                   | BF             | 59   | 60,2                     |
| 2                   | BF             | 53   | 53,3                     |
| 3                   | TS             | 35   | 34,6                     |
| 4                   | TS             | 41   | 41,2                     |
| 5                   | SF             | 35   | 33,9                     |
| 6                   | SF             | 33   | 33,1                     |
| 7                   | U              | 25   | 24,7                     |
| 8                   | U              | 25   | 25,5                     |
| 9                   | U              | 26,5                                       | 26,4                     |
| 10                  | UA             | 14   | 14,0                     |

Die in Tabelle 16 mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß es trotz der starken Verdünnung der Analysenlösungen mit guter Genauigkeit möglich ist, den Fluorgehalt salzartiger Holzschutzmittel nach dem angegebenen Verfahren zu bestimmen. Bei der Beurteilung der Differenzen zwischen den analytisch bestimmten und den vom Hersteller angegebenen Fluorgehalten ist zu berücksichtigen, daß nicht nur Analysenfehler, sondern ebenso auch Schwankungen in der Produktion auftreten.

Um die Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens für die Untersuchung schutzbehandelter Hölzer zu überprüfen, wurde zunächst versucht, sägerauhe Holzproben in bauüblichen Abmessungen mit festgelegten Schutzmittelmengen zu imprägnieren, aus diesen Hölzern Bohrkerne nach DIN 52 161, Bl. 1, zu entnehmen und aus den daran ermittelten Fluorgehalten die Aufbringmenge zu errechnen. Diese Versuche führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. In allen Fällen waren die nachträglich ermittelten Schutzsalzmengen niedriger als die aufgetragenen Mengen. Diese Abweichungen wurden umso größer, je länger der Zeitraum zwischen Imprägnierung und Entnahme der Bohrkerne war. Die Abweichungen vergrößerten sich außerdem, wenn die Holzproben mehrmals mit Schutzmittel gestrichen wurden. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist im Verdunstungsverhalten der Schutzmittel zu suchen. Die Entnahme der Bohrkerne konnte frühestens einige Stunden nach dem Imprägnieren erfolgen, nachdem die Holzoberfläche weitgehend abgetrocknet war. Bereits in diesem Zeitraum war ein merkbarer Fluorverlust eingetreten. Ein Beispiel für diese Untersuchungen ist in Tabelle 17 (Anlage 18) angegeben. Ein sägeraues Fichtenholzbrett wurde durch einmaliges Streichen mit einer Lösung eines handelsüblichen Silicofluorides imprägniert. Aus dem Gewicht der verbrauchten Lösung wurde eine Aufbringmenge von 26 g Salz/m<sup>2</sup> Holzoberfläche berechnet. Zur Bestimmung wurden 100 Bohrkerne aus dem Brett entnommen, die statistisch verteilt zu Einzelproben von je 10 Kernen vereinigt wurden. Der Fluorgehalt wurde bestimmt und daraus die Aufbringmenge in g Salz/m<sup>2</sup> berechnet. Die im Mittel gefundene Schutzsalzmenge von 23,83 g liegt um rund 10 % unter der aufgetragenen Menge.

Um den Schwierigkeiten durch die Fluorabgabe des Holzes auszuweichen, wurden zur Nachprüfung des Analysenverfahrens 10 Holzbohrkerne (Durchmesser 8 mm) ohne Fluorgehalt entsprechend den Vorschriften der DIN 52 161, Bl. 4, nach Tränken mit Calciumacetatlösung verascht. Die Asche wurde unter Zugabe definierter Mengen einer Fluorstandardlösung entsprechend 0,5, 1,0 und 2,0 mg F der Wasserdampfdestillation unterworfen und der Fluorgehalt in aliquoten Teilen entsprechend 5, 10 und 20  $\mu$ g F bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19 Fluorbestimmung in Gegenwart von Holzaschen

| Fluor gegeben   | Extinktion $E_5$ cm | F gefunden<br>% |
|-----------------|---------------------|-----------------|
| 0,5 mg/l        | 0,166               | 5,00            |
| entsprechend    | 0,166               | 5,00            |
| 5 %/Bestimmung  | 0,174               | 5,20            |
|                 | 0,167               | 5,00            |
|                 | 0,171               | 5,10            |
| 1 mg/l          | 0,358               | 10,10           |
| entsprechend    | 0,356               | 10,10           |
| 10 %/Bestimmung | 0,352               | 10,00           |
|                 | 0,360               | 10,20           |
|                 | 0,353               | 10,00           |
| 2 mg/l          | 0,733               | 20,10           |
| entsprechend    | 0,730               | 20,00           |
| 20 %/Bestimmung | 0,730               | 20,00           |
|                 | 0,731               | 20,00           |
|                 | 0,730               | 20,00           |

Wie aus Tabelle 19 hervorgeht, üben Holzaschen auf die Bestimmung des Fluors keinen störenden Einfluß aus. Die Anwendung kann daher in gleicher Weise bei imprägnierten Holzproben erfolgen.

Weitere Versuche zur Überprüfung des Verfahrens auf seine Eignung zur Untersuchung imprägnierter Holzproben wurden an Mastabschnitten aus großtechnischen Imprägnieranlagen vorgenommen, wobei der Schutzmittelgehalt des Holzes einmal über den Fluor- und außerdem über den Kupfergehalt des Schutzmittels bestimmt wurde. Dabei konnte eine vollständige Übereinstimmung nicht erwartet werden, da in Abhängigkeit von der Holzbeschaffenheit und dem imprägniertechnischen Verhalten der Schutzsalzbestandteile eine gewisse Schwankung auftritt. Die Versuche zeigten dennoch einen logischen Zusammenhang zwischen den ermittelten Fluor- und Kupferwerten.

Zur Durchführung der Versuche wurden Abschnitte von imprägnierten Masten verwendet, die mit einem Schutzsalzgemisch auf Chrom-Fluor-Kupfer-Basis imprägniert waren. An einer 2 cm dicken Scheibe des Mastes wurde zunächst die Eindringtiefe des Fluor- und Kupferanteils mit Zirkon-Alizarin-Reagenz bzw. Rubeauwasserstoffsäure und Ammoniak ermittelt. Die Schutzmittelverteilung ist aus den Abb. 10 (Anlage 19) und 11 (Anlage 20) ersichtlich. Aus zwei benachbarten Scheiben wurden in der eingezeichneten Weise Segmentabschnitte zur Bestimmung des Fluor- und Kupfergehaltes entnommen. Nach Veraschen des Holzes und Abtrennung des Fluorids durch Destillation wurde der Fluorgehalt photometrisch bestimmt. Der Kupfergehalt wurde nach Veraschen des Holzes jodometrisch erfaßt. An einer weiteren Probe wurden Feuchtigkeit und Raumgewicht des Holzes ermittelt, um die Schutzstoffmengen auf die Raumeinheit des Holzes beziehen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 (Anlage 21) zusammengestellt.

## 5. Schlußbetrachtungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß es unter Berücksichtigung der neueren Entwicklungen auf dem Gebiete der analytischen Chemie des Fluors möglich ist, die in DIN 52 161, Bl. 4, angegebenen Analysenmethoden zur Fluorbestimmung zu vereinfachen und von subjektiven Fehlermöglichkeiten freizuhalten. Das mehrere Stunden in Anspruch nehmende Veraschungsverfahren kann durch die oxydative Zerstörung mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid ersetzt werden, wenn nachfolgend die Bestimmung des Fluorids durch direkte Potentialmessung mit fluoridspezifischen Elektroden erfolgt. Der Zeitbedarf für die gesamte Bestimmung kann unter günstigen Umständen auf ca. 1 Stunde gesenkt werden. Die Abtrennung des Fluors zur nachfolgenden Bestimmung mit Hilfe der beschriebenen automatisch arbeitenden Wasserdampf-Destillationsapparatur stellt eine wesentliche Vereinfachung dar. Bei einem Zeitbedarf von nur 30 Minuten und unter Verwendung von Schwefelsäure anstelle der teuren Perchlorsäure läuft die Destillation ohne Aufsicht einwandfrei ab. Die direkte potentiometrische Titration macht bei einer Reihe von Holzschutzmitteln

bzw. deren Lösungen eine Abtrennung des Fluors auch bei gefärbten Salzen oder Gemischen überflüssig. Mit der Anwendung des Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenzes ist erstmalig eine genaue direkte kolorimetrische Fluorbestimmung möglich, die außerdem noch eine wesentlich höhere Empfindlichkeit als die bisher angewendeten Normverfahren besitzt.

## 6. Literatur

ANFALT, T., D. DYRSSEN u. D. JAGNER:

Species Formed in the Potentiometric Titration of Fluoride with Thorium or Lanthanum Nitrate and Functions Suitable for the Evaluation of the Equivalence Points.

Anal. Chim. Acta, 1968, 43, 487.

BALLCZO, H., u. O. KAUFMANN:

Mikromaßanalytische Bestimmung des Fluorions.

Mikrochemie 38, 1951, 237 - 257.

BAUMANN, E.W.:

Trace Fluoride Determination with Specific Ion Electrode.

Anal. Chim. Acta, 1968, 42(1), 127.

BELCHER, R., M.A. LEONARD u. T.S. WEST:

Submicro-methods for the analysis of organic compounds part X-determination of fluorine.

J. Chem. Soc., 1959, 3577 - 3579.

BERGHOFF, W.:

Beiträge zur Verfahrenstechnik einer quantitativen Bestimmung von Fluor im Holz. Holzforsch. 11, 1957, 80 - 85.

BOCK, R., u. S. Strecker:

Direkte elektrometrische Bestimmung des Fluorid-Ions.

Z. Anal. Chem., 1968, 235(4), 322.

CROSBY, N.T., A.L. DENNIS u. J.G. STEVENS:

An Evaluation of Some Methods für the Determination of Fluoride in Potable Waters and Other Aqueous Solutions.

Analyst, 1968, 93(10), 643.

CROSBY, N.T.:

Equilibria of Fluorosilicate Solutions with Spezial Reference to the Fluoridation of Public Water Supplies.

J. App. Chem., 1969, 19(4), 100.

DURST, R.A. und J.K. TAYLOR:

Modification of the Fluoride Activity Electrode for Microchemical Analysis.

Anal. Chem., 1967, 39(12), 1483.

EDMOND, C.R.:

Direct Determination of Fluoride in Phosphate Rock Samples Using the Specific Ion Electrode.

Anal. Chem., 1969, 41(10), 1327.

ELFERS, L.A., und C.E. DECKER:

Determination of Fluoride in Air and Stack Gas Samples by Use of an Ion Specific Electrode.

Anal. Chem., 1968, 40(11), 1658.

FRANT, M.S., und J.W. ROSS:

Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution.

Science, 1966, 154(3756), 1553.

FRANT, M.S., und J.W. ROSS:

Use of a Total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies.

Anal. Chem., 1968, 40(7), 1169.

GAMSJÄGER, H., P. SCHINDLER und B. KLEINERT:

Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System  $Mg^{+2}-F^{-}-H_2O$ .

Chimia, 1969, 23, 229.

CERSONDE, M., und C. KOTTLORS:

Vergleich von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Fluorverbindungen im Holz.

Holz Roh- Werkstoff 19 (1961), 346 - 352.



HAHN, F.L.:

pH und potentiometrische Titrierungen.

Akadem. Verlagsgesellschaft, 1964.

HARWOOD, J.E.:

The Use of an Ion-Selective Electrode for Routine Fluoride Analysis  
on Water Samples.

Water Res., 1969, 3, 273.

HARZDORF, C.:

Verwendung einer fluoridspezifischen Elektrode bei automatisch-  
potentiometrischen Titrationsen.

Anal. Chem., 1969, 245, 67.

JONES, B.C., HEVERAN, J.E., und B.Z. SENKOWSKI:

Specific Ion Electrode Determination of Fluoride in Multivitamin  
Preparations.

of Pharm. Sci., 1969, 58(5), 607.

KE, P.J., L.W. REGIER und H.E. POWER:

Determination of Fluoride in Biological Samples by a Nonfusion Distillation  
and Ion-Selective Membrane Electrode Method.

Anal. Chem., 1969, 4(8), 1081.

LÄMMKE, A.:

Die Phosphatbestimmung in Holzschutzmitteln und behandeltem Holz und ihre  
Bedeutung zur Bestimmung der Aufbringmenge von Flammschutzmitteln.

Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung 53, 1966, 16 - 22.

LÄMMKE, A.:

Verfahren zur Gütekontrolle von Holzschutzarbeiten mit dämmschichtbildenden  
Flammschutzmitteln.

Holz Roh- Werkstoff 25, 1967, 95 - 102.

LIGHT, T.S., und R.F. MANNION:

Microdetermination of Fluorine in Organic Compounds by Potentiometric Titration Using a Fluoride Electrode.

Anal. Chem., 1969, 41(1), 107.

LINGANE, J.J.:

A Study of the Lanthanum Fluoride Membrane Electrode for End Point Detection in Titrations of Fluoride with Thorium, Lanthanum and Calcium.

Anal. Chem., 1967, 39(8), 881.

LOON, VAN J.C.:

The Rapid Determination of Fluoride in Mineral Fluorides Using a Specific Ion Electrode.

Anal. Let., 1968, 1(6), 393.

MEGREGIAN, S.:

Rapid spectrophotometric of fluoride with zirconium-eriochromecyanine-R-lake

Anal. Chem., 26, 1954, 1161 - 1166.

MESMER, R.E.:

Lanthanum Fluoride Electrode Response in Aqueous Chloride Media.

Anal. Chem., 1968, 40(2), 443.

OELSCHLÄGER, W., und W. WÖHLBIER:

Bestimmung von Fluor in pflanzlichen, tierischen und anorganischen Substanzen sowie in Wässern und Luft.

Institutsschrift aus dem Institut für Tierernährung der Universität Hohenheim, Ausgabe Nov. 1968.

ORENBERG, J.B., und M.D. MORRIS:

Potentiometric Titration of Fluoride with Tetraphenylantimony Sulfate.

Anal. Chem., 1967, 39(14), 1776.

PLUCINSKI, C.E.:

Determination of Microgram Quantities of Fluoride in Metal Oxides.  
U.S. Atomic Energy Comm., 1968, BNWL-601.

RABY, B.A., und W.E. SUNDERLAND:

Direct Determination of Fluoride in Tungsten Using the Fluoride Ion  
Activity Electrode.

Anal. Chem., 1967, 39(11), 1304. See also correction: Ibid., 1968, 40(6), 939.

SCHAFER, H.N.S.:

Application of ion exchange to analysis of phosphate rocks.

Anal. Chem. 35, 1963, 53 - 56.

SCRINIVASAN, K., und G.A. RECHNITZ:

Activity Measurements with a Fluoride-Selective Membrane Electrode.

Anal. Chem., 1968, 40(3), 509.

SCHUCH, K.:

Über die Bestimmung des Fluors im Holz.

Holz Roh- Werkstoff 11, 1953, 64 - 66.

SCHUCH, K.:

Zur Methodik der Fluorbestimmung in der Holzschutzforschung.

Holzforsch. 7, 1953, 18 - 25.

SEEL, F., E. STEIGNER und J. BURGER:

Ein neues Verfahren zur Fluorbestimmung.

Angew. Chem. 76, 1964, 532.

SIMON, W., H.-R. WUHRMANN, M. VASAK, L. AR. PIODA, R. DÖHNER und Z. STEFANAC:

Ionensensitive Sensoren

Angew. Chem. 82, 1970, 433 - 443, mit 274 Literaturangaben.

SINGER, L., und W.D. ARMSTRONG:

Determination of Fluoride in Bone with the Fluoride Electrode.

Anal. Chem., 1968, 40(3), 613.

STRACHE, F.:

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von fluorhaltigen Schutzmitteln im Holz.

Holzforsch. 7, 1953, 111 - 116.

TAVES, D.R.:

Determination of Submicromolar Concentrations of Fluoride in Biological Samples.

Talanta, 1968, 15, 1015.

VANDERBORGH, N.E.:

Evaluation of the Lanthanum Fluoride Membrane Electrode Response in Acidic Solutions: The Determination of the  $pK_a$  of Hydrofluoric Acid.

Talanta, 1968, 15, 1009.

WARNER, T.B.:

Lanthanum Fluoride Electrode Response in Water and in Sodium Chloride.

Anal. Chem., 1969, 41(3), 527.

WARNER, T.B.:

Fluoride in Seawater: Measurement with Lanthanum Fluoride Electrode.

Science, 1969, 165, 178.

WILLARD, H.H., und O.B. WINTER:

Volumetric method for the Determination of fluorine.

Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed., 1933, 5, 7 - 10.

WURTZSCHMITT, B.: Ein neues Schnellaufschlußverfahren mit Alkaliperoxid in einer Universalbombe für Mikro-, Halbmikro- und Makroeinwaagen.

Mikrochemie 36/37, 1951, Teil 2, 769 - 780.

YAMAMURA, S.S., M.A. WADE und J.H. SIKES:

Direct spectrophotometric fluoride Determination.

Anal. Chem. 34, 1962, 1308.

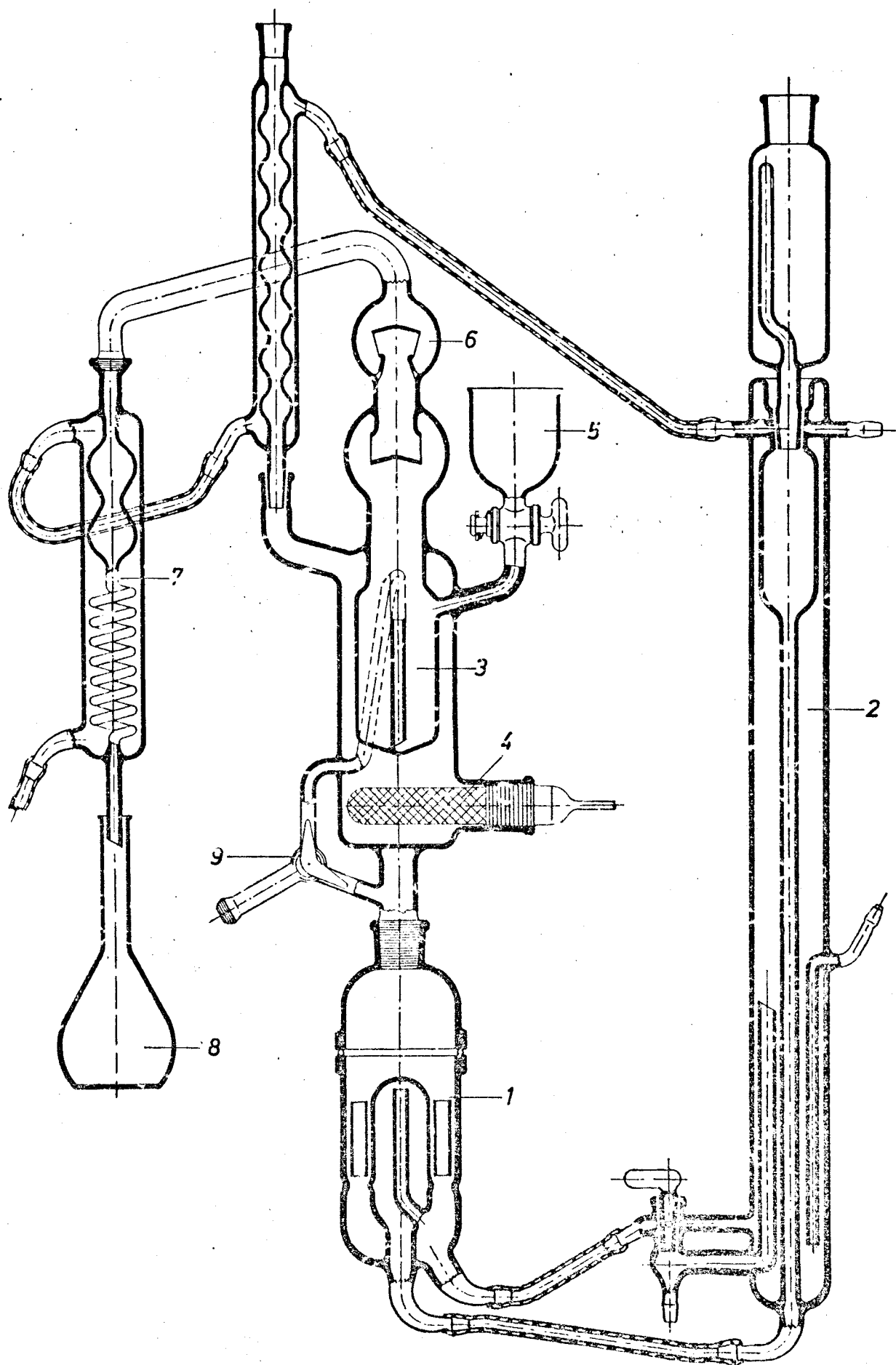


Abb.1 Automatische Apparatur zur Wasserdampf Destillation des Fluors

Anlage 1

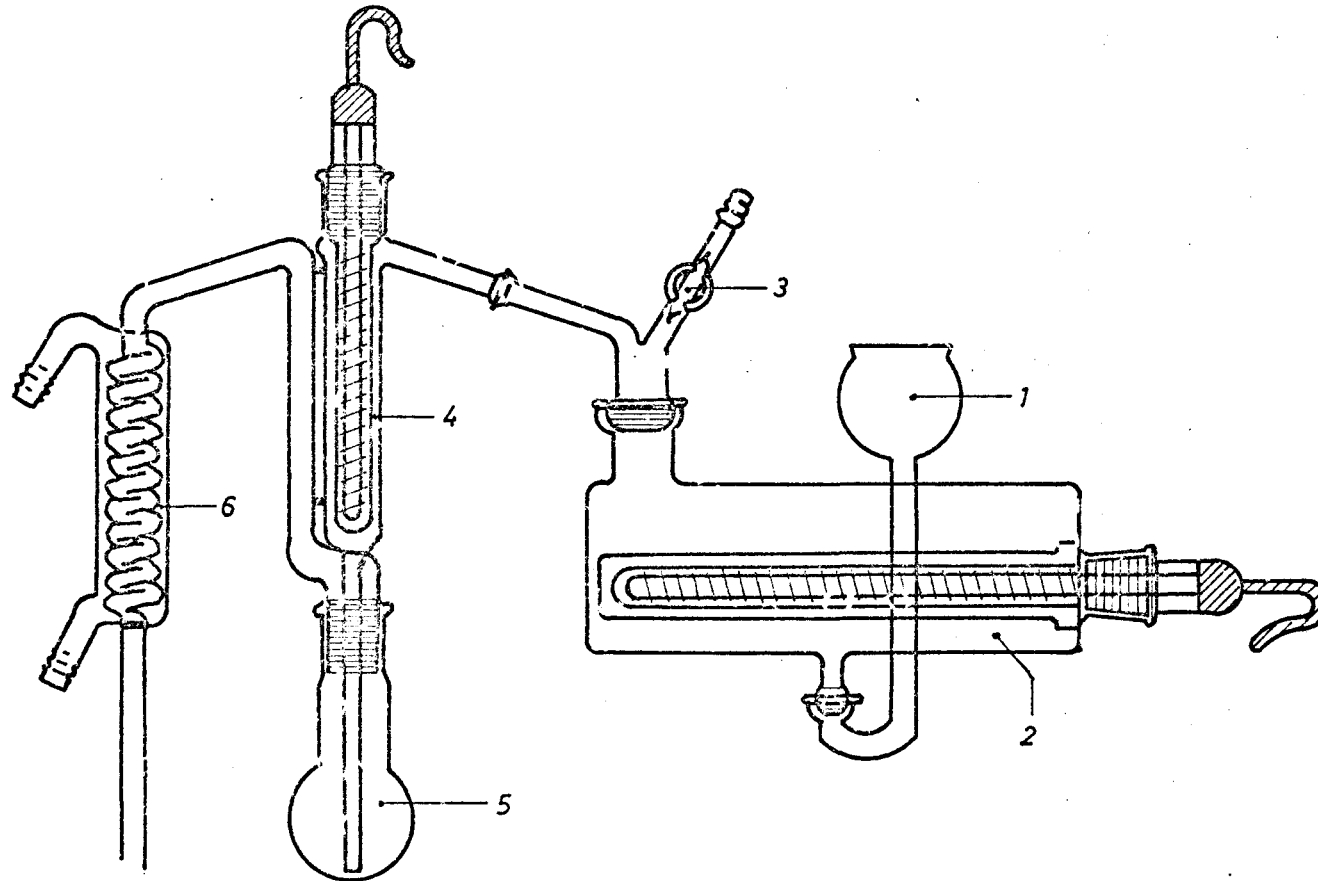


Abb. 2 : Apparatur zur Fluorbestimmung mit überhitztem Wasserdampf

Tabelle 4 Titration von 0,01 n NaF-Lösungen mit 0,1 n La<sup>+++</sup>

| ml 0,01 n NaF<br>gegeben                | 10 ml |      |       |      | 25 ml |      |       |      | 50 ml |      |       |      |
|---|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|   | -mV   | Δ mV | -mV   | Δ mV | -mV   | Δ mV | -mV   | Δ mV | -mV   | Δ mV | -mV   | Δ mV |
| 0,00                                    | 391,3 |      | 393,7 |      |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 0,50                                    | 374,6 |      |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 0,60                                    | 369,6 | 5,0  |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 0,70                                    | 363,0 | 6,6  | 364,6 |      |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 0,80                                    | 354,3 | 8,7  | 354,7 | 9,9  |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 0,90                                    | 341,3 | 13,0 | 339,6 | 15,1 |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 1,00                                    | 317,8 | 23,5 | 304,0 | 35,6 |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 1,10                                    | 287,7 | 30,1 | 276,0 | 28,0 |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 1,20                                    | 279,5 | 8,2  | 267,9 | 8,1  |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 2,00                                    |       |      |       |      | 378,0 | 5,7  | 374,2 | 5,8  |       |      |       |      |
| 2,10                                    |       |      |       |      | 372,3 | 6,9  | 368,4 | 7,1  |       |      |       |      |
| 2,20                                    |       |      |       |      | 365,4 | 10,0 | 361,3 | 9,4  |       |      |       |      |
| 2,30                                    |       |      |       |      | 355,4 | 15,9 | 351,9 | 15,1 |       |      |       |      |
| 2,40                                    |       |      |       |      | 339,5 | 34,2 | 336,8 | 30,9 |       |      |       |      |
| 2,50                                    |       |      |       |      | 305,3 | 26,3 | 305,9 | 28,9 |       |      |       |      |
| 2,60                                    |       |      |       |      | 279,0 |      | 277,0 |      |       |      |       |      |
| 3,00                                    |       |      |       |      |       |      |       |      | 412,6 |      |       |      |
| 3,50                                    |       |      |       |      |       |      |       |      | 405,2 | 7,4  |       |      |
| 4,00                                    |       |      |       |      |       |      |       |      | 395,1 | 10,1 |       |      |
| 4,50                                    |       |      |       |      |       |      |       |      | 378,5 | 16,5 |       |      |
| 4,60                                    |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      | 374,2 | 6,0  |
| 4,70                                    |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      | 368,2 | 7,3  |
| 4,80                                    |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      | 360,9 | 10,2 |
| 4,90                                    |       |      |       |      |       |      |       |      |       | 46,9 | 350,7 | 14,8 |
| 5,00                                    |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      | 335,9 | 26,9 |
| 5,10                                    |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      | 309,0 | 25,6 |
| 5,50                                    |       |      |       |      |       |      |       |      | 331,6 | 54,6 | 283,4 |      |
| 6,00                                    |       |      |       |      |       |      |       |      | 277,0 | 7,6  |       |      |
|   |       |      |       |      |       |      |       |      | 269,4 |      |       |      |
| ml 0,1 n La <sup>+++</sup><br>Verbrauch | 1,02  |      | 0,97  |      | 2,47  |      | 2,49  |      | 5,07  |      | 4,99  |      |
| Mittel                                  | 0,995 |      |       |      | 2,48  |      |       |      | 5,03  |      |       |      |



Tabelle 5 Titration von  $\text{MgSiF}_6$  Lösung mit 0,1 n Lanthannitrat

| 25 ml ca. 0,01 n $\text{MgSiF}_6$ gegeben |               | 60 ml ca. 0,01 n $\text{MgSiF}_6$ gegeben |               |
|---|---------------|---|---------------|
| Verbrauch 0,1 n $\text{La}^{+++}$         | Potential -mV | Verbrauch 0,1 n $\text{La}^{+++}$         | Potential -mV |
| 0   | 429,4         | 0   | 445,6         |
| 0,50                                      | 423,5         | 0,50                                      | 443,3         |
| 1,00                                      | 415,4         | 1,00                                      | 440,4         |
| 1,50                                      | 404,9         | 1,50                                      | 437,0         |
| 2,00                                      | 390,1         | 2,00                                      | 433,6         |
| 2,50                                      | 364,4         | 2,50                                      | 429,7         |
| 3,00                                      | 325,0         | 3,00                                      | 425,3         |
| 3,50                                      | 314,1         | 3,50                                      | 420,1         |
| 4,00                                      | 304,0         | 4,00                                      | 414,2         |
| 4,50                                      | 302,4         | 4,50                                      | 407,0         |
| 5,00                                      | 299,4         | 5,00                                      | 398,4         |
| 5,50                                      | 297,6         | 5,50                                      | 387,8         |
| 6,00                                      | 295,8         | 6,00                                      | 372,6         |
|   |               | 6,50                                      | 346,8         |
|   |               | 7,00                                      | 324,1         |
|   |               | 7,50                                      | 316,4         |
|   |               | 8,00                                      | 312,1         |
|   |               | 8,50                                      | 309,4         |
|   |               | 9,00                                      | 306,1         |

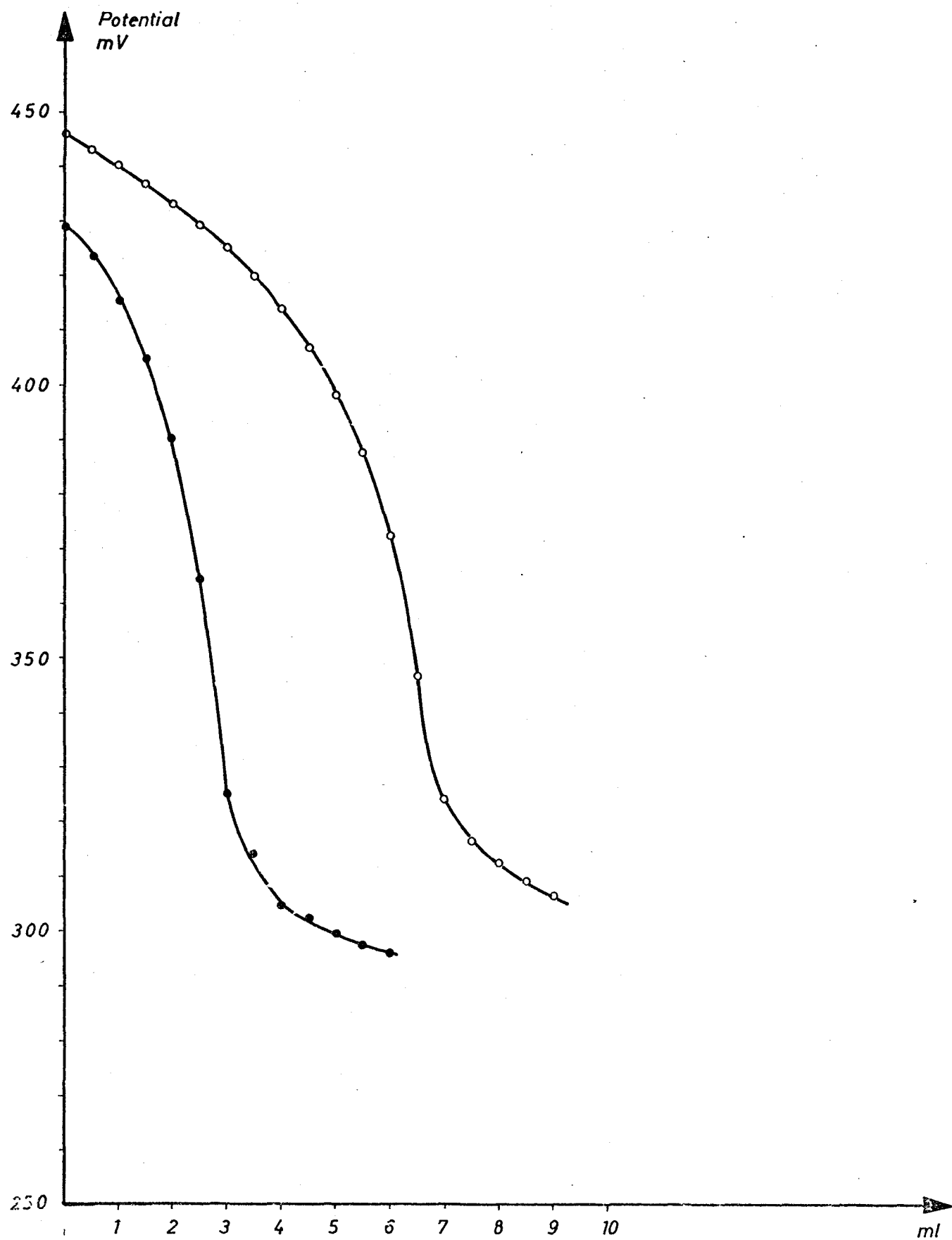


Abb. 3 : Titrationskurven von  $Mg Si F_6$  Lösungen mit 0.1n Lanthannitrat  
 Bezugselektrode : Quecksilbersulfat

Tabelle 6    Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der  
Fluoridionenkonzentration  
Fluorid gegeben als NaF + 50 Fremdionenpuffer/100 ml  
Bezugselektrode : Quecksilbersulfat

| mg F  | -mV   |
|-------|-------|
| 0,01  | 268,7 |
| 0,02  | 282,2 |
| 0,03  | 294,0 |
| 0,04  | 299,8 |
| 0,05  | 305,4 |
| 0,06  | 309,2 |
| 0,08  | 317,1 |
| 0,10  | 322,0 |
| 0,20  | 338,6 |
| 0,30  | 349,4 |
| 0,40  | 354,7 |
| 0,50  | 361,2 |
| 0,60  | 366,2 |
| 0,80  | 373,4 |
| 1,00  | 379,0 |
| 2,00  | 395,4 |
| 3,00  | 407,6 |
| 4,00  | 413,2 |
| 5,00  | 420,5 |
| 6,00  | 425,2 |
| 8,00  | 432,2 |
| 10,00 | 438,2 |

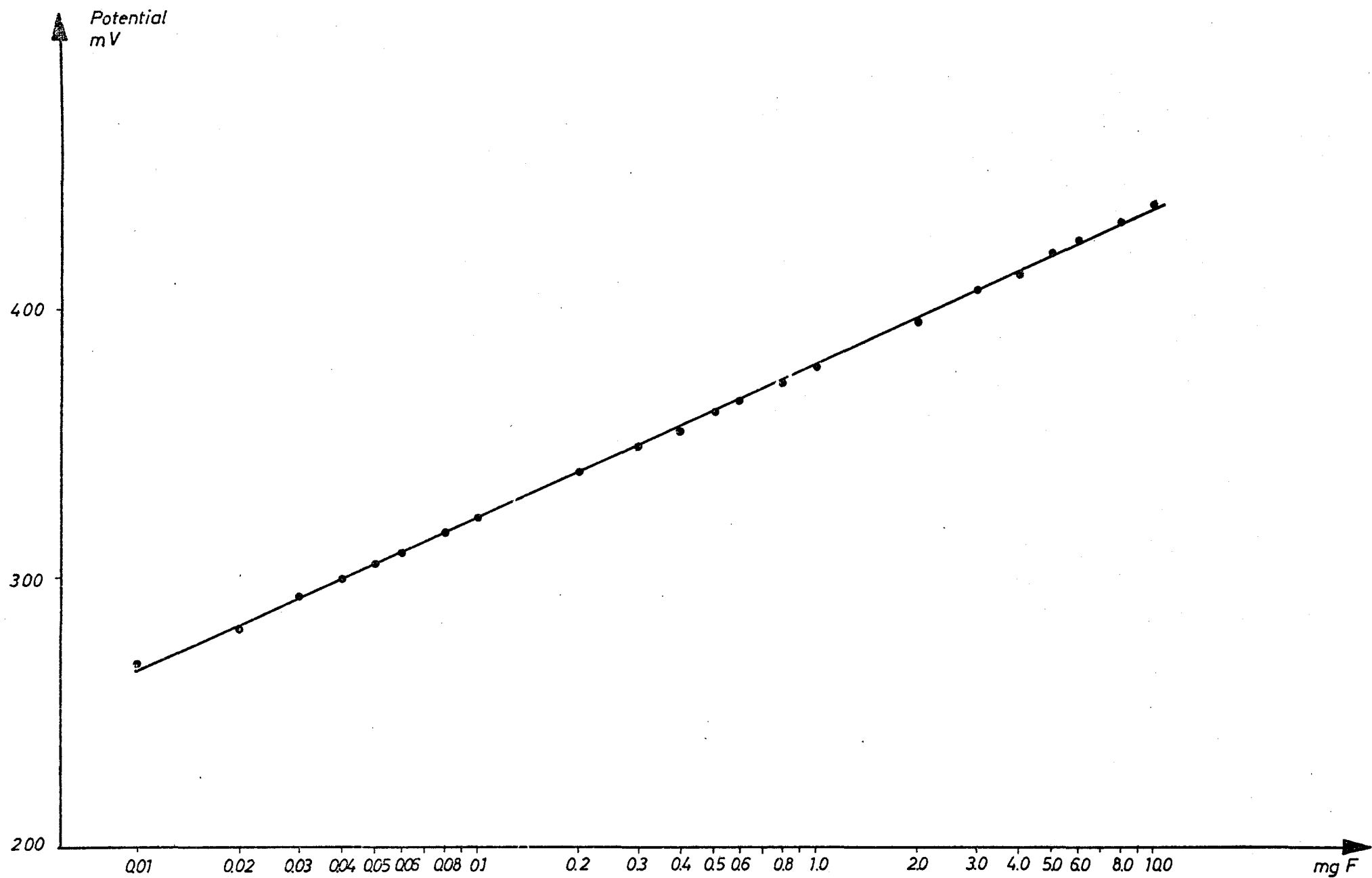


Abb. 4 : Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Fluoridionenkonzentration

Tabelle 7      Abhängigkeit der Extinktion E und der Transparenz T  
des Cer-Alizarin-Komplexonats-Reagenzes von der Wellenlänge

| Wellenlänge $\lambda$<br>nm | Reagenz ohne Fluor |      | Reagenz mit 20 % Fluor |      |
|-----------------------------|--------------------|------|------------------------|------|
|                             | E                  | T %  | E                      | T %  |
| 325                         | > 2,0              | 0,0  | > 2,0                  | 0,2  |
| 330                         | > 2,0              | 0,3  | > 2,0                  | 0,4  |
| 335                         | > 2,0              | 0,4  | > 2,0                  | 0,5  |
| 340                         | > 2,0              | 0,5  | > 2,0                  | 0,7  |
| 345                         | 2,1                | 0,9  | 2,0                    | 1,0  |
| 350                         | 1,8                | 1,5  | 1,8                    | 1,6  |
| 355                         | 1,51               | 3,0  | 1,6                    | 2,5  |
| 360                         | 1,26               | 5,5  | 1,37                   | 4,3  |
| 365                         | 1,04               | 9,0  | 1,18                   | 6,6  |
| 370                         | 0,890              | 12,9 | 1,03                   | 9,4  |
| 375                         | 0,810              | 15,5 | 0,930                  | 11,7 |
| 380                         | 0,765              | 17,1 | 0,862                  | 13,6 |
| 385                         | 0,750              | 17,7 | 0,832                  | 14,6 |
| 390                         | 0,765              | 17,1 | 0,820                  | 15,1 |
| 395                         | 0,780              | 16,6 | 0,830                  | 14,8 |
| 400                         | 0,800              | 15,8 | 0,842                  | 14,3 |
| 405                         | 0,823              | 14,9 | 0,862                  | 13,6 |
| 410                         | 0,858              | 14,0 | 0,890                  | 12,9 |
| 415                         | 0,890              | 12,9 | 0,918                  | 12,2 |
| 420                         | 0,940              | 11,5 | 0,942                  | 11,3 |
| 425                         | 0,980              | 10,5 | 0,980                  | 10,5 |
| 430                         | 1,04               | 9,1  | 1,02                   | 9,6  |
| 435                         | 1,10               | 8,0  | 1,07                   | 8,6  |
| 440                         | 1,18               | 6,6  | 1,12                   | 7,6  |
| 445                         | 1,26               | 5,5  | 1,18                   | 6,6  |
| 450                         | 1,37               | 4,2  | 1,25                   | 5,6  |
| 455                         | 1,47               | 3,4  | 1,34                   | 4,6  |
| 460                         | 1,60               | 2,5  | 1,43                   | 3,7  |
| 465                         | 1,70               | 2,0  | 1,51                   | 3,0  |
| 470                         | 1,80               | 1,5  | 1,6                    | 2,5  |

Anlage 8 b)

| Wellenlänge $\lambda$<br>nm | Reagenz ohne Fluor |      | Reagenz mit 20 % Fluor |      |
|-----------------------------|--------------------|------|------------------------|------|
|                             | E                  | T %  | E                      | T %  |
| 475                         | 1,90               | 1,2  | 1,7                    | 2,0  |
| 480                         | 2,0                | 1,0  | 1,8                    | 1,6  |
| 485                         | > 2,0              | 0,8  | 1,9                    | 1,3  |
| 490                         | > 2,0              | 0,6  | 2,0                    | 1,0  |
| 495                         | > 2,0              | 0,5  | 2,0                    | 1,0  |
| 500                         | > 2,0              | 0,4  | > 2,0                  | 0,7  |
| 510                         | > 2,0              | 0,4  | > 2,0                  | 0,5  |
| 520                         | > 2,0              | 0,4  | > 2,0                  | 0,4  |
| 530                         | > 2,0              | 0,4  | > 2,0                  | 0,3  |
| 540                         | > 2,0              | 0,4  | > 2,0                  | 0,3  |
| 550                         | > 2,0              | 0,5  | > 2,0                  | 0,3  |
| 560                         | 2,0                | 1,0  | > 2,0                  | 0,3  |
| 570                         | 1,8                | 1,5  | > 2,0                  | 0,4  |
| 575                         | 1,7                | 2,0  |                        |      |
| 580                         | 1,56               | 2,6  | > 2,0                  | 0,6  |
| 585                         | 1,45               | 3,5  | 2,0                    | 1,0  |
| 590                         | 1,33               | 4,7  | 1,9                    | 1,1  |
| 595                         | 1,20               | 6,3  | 1,8                    | 1,6  |
| 600                         | 1,06               | 8,7  | 1,7                    | 2,0  |
| 605                         | 0,900              | 12,5 | 1,6                    | 2,5  |
| 610                         | 0,742              | 18,1 | 1,48                   | 3,3  |
| 615                         | 0,609              | 24,6 | 1,36                   | 4,4  |
| 620                         | 0,479              | 33,2 | 1,25                   | 5,6  |
| 625                         | 0,317              | 42,5 | 1,11                   | 7,9  |
| 630                         | 0,231              | 52,5 | 0,960                  | 11,0 |
| 635                         | 0,218              | 60,5 | 0,820                  | 15,1 |
| 640                         | 0,160              | 69,2 | 0,682                  | 20,7 |
| 645                         | 0,125              | 75,0 | 0,571                  | 26,9 |
| 650                         | 0,095              | 80,4 | 0,474                  | 33,6 |
| 655                         | 0,074              | 84,4 | 0,387                  | 41,0 |
| 660                         | 0,058              | 87,5 | 0,309                  | 49,1 |
| 665                         | 0,048              | 89,5 | 0,253                  | 55,9 |

Anlage 8 c)

| Wellenlänge $\lambda$<br>nm | Reagenz ohne Fluor |       | Reagenz mit 20 % Fluor |       |
|-----------------------------|--------------------|-------|------------------------|-------|
|                             | E                  | T %   | E                      | T %   |
| 670                         | 0,040              | 91,2  | 0,202                  | 62,9  |
| 675                         | 0,032              | 93,0  | 0,162                  | 68,8  |
| 680                         | 0,027              | 94,0  | 0,131                  | 74,0  |
| 685                         | 0,023              | 94,8  | 0,105                  | 78,5  |
| 690                         | 0,020              | 95,5  | 0,084                  | 82,4  |
| 695                         | 0,017              | 96,2  | 0,070                  | 85,1  |
| 700                         | 0,011              | 97,5  | 0,058                  | 87,5  |
| 705                         |                    |       | 0,050                  | 89,1  |
| 710                         | 0,011              | 97,5  | 0,042                  | 90,6  |
| 715                         |                    |       | 0,038                  | 91,6  |
| 720                         | 0,055              | 98,8  | 0,032                  | 92,9  |
| 725                         |                    |       | 0,028                  | 93,8  |
| 730                         | 0,001              | 99,8  | 0,026                  | 94,2  |
| 735                         |                    |       | 0,023                  | 94,8  |
| 740                         | 0,000              | 100,0 | 0,020                  | 95,5  |
| 745                         |                    |       | 0,018                  | 96,0  |
| 750                         | 0,000              | 100,0 | 0,015                  | 96,6  |
| 755                         |                    |       | 0,012                  | 97,3  |
| 760                         |                    |       | 0,012                  | 97,3  |
| 765                         |                    |       | 0,015                  | 96,6  |
| 770                         |                    |       | 0,011                  | 97,5  |
| 775                         |                    |       | 0,011                  | 97,5  |
| 780                         |                    |       | 0,010                  | 97,8  |
| 785                         |                    |       | 0,010                  | 97,8  |
| 790                         |                    |       | 0,007                  | 98,4  |
| 795                         |                    |       | 0,007                  | 98,4  |
| 800                         |                    |       | 0,006                  | 98,6  |
| 810                         |                    |       | 0,006                  | 98,6  |
| 820                         |                    |       | 0,001                  | 99,7  |
| 830                         |                    |       | 0,000                  | 100,0 |
| 840                         |                    |       | 0,000                  | 100,0 |
| 850                         |                    |       | 0,000                  | 100,0 |

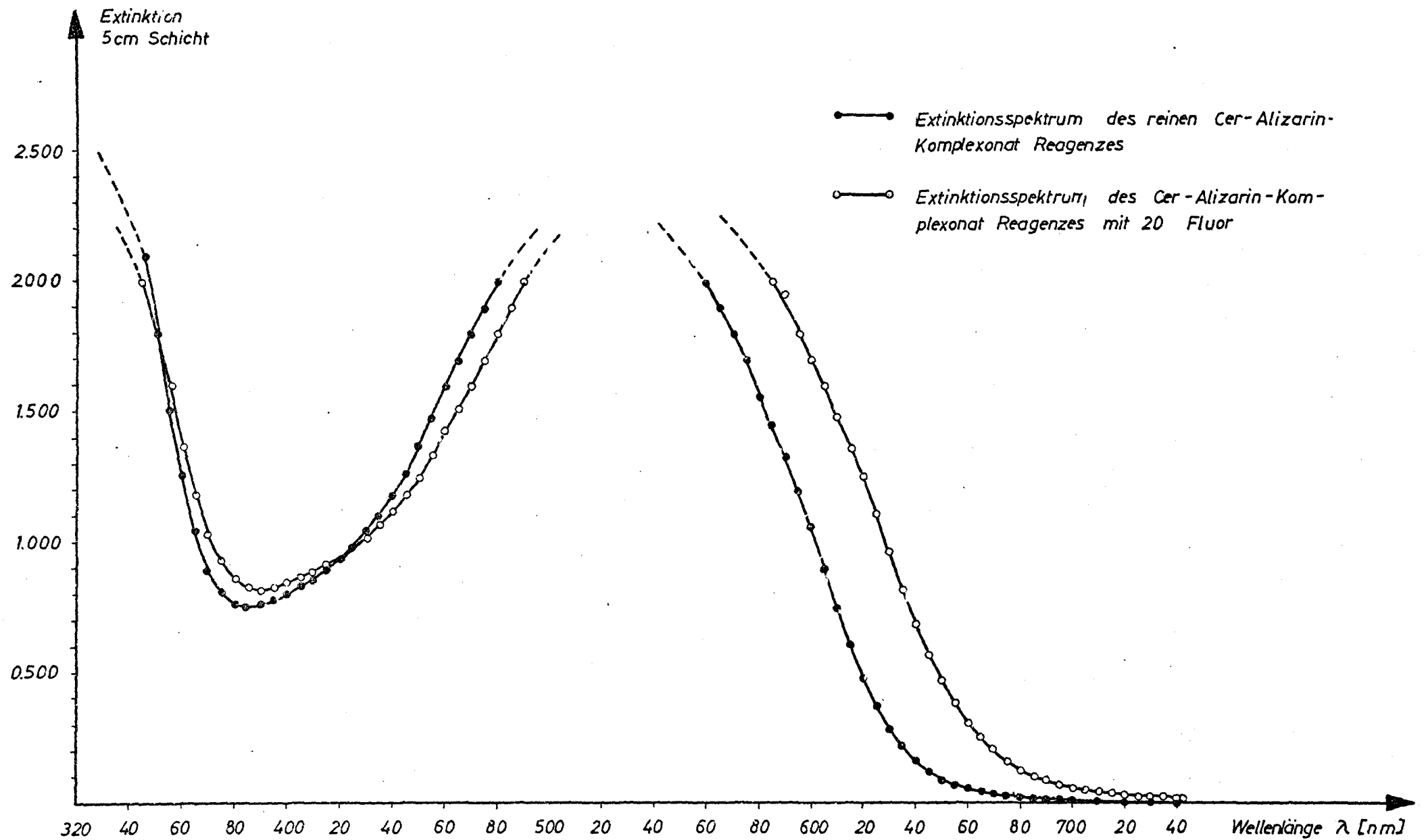


Abb. 5: Extinktionsspektrum des reinen Cer-Alizarin-Komplexonat-Reagenzes und des fluorhaltigen Reagenzes. 25 ml Reagenz, 20  $\mu$  F in 100 ml



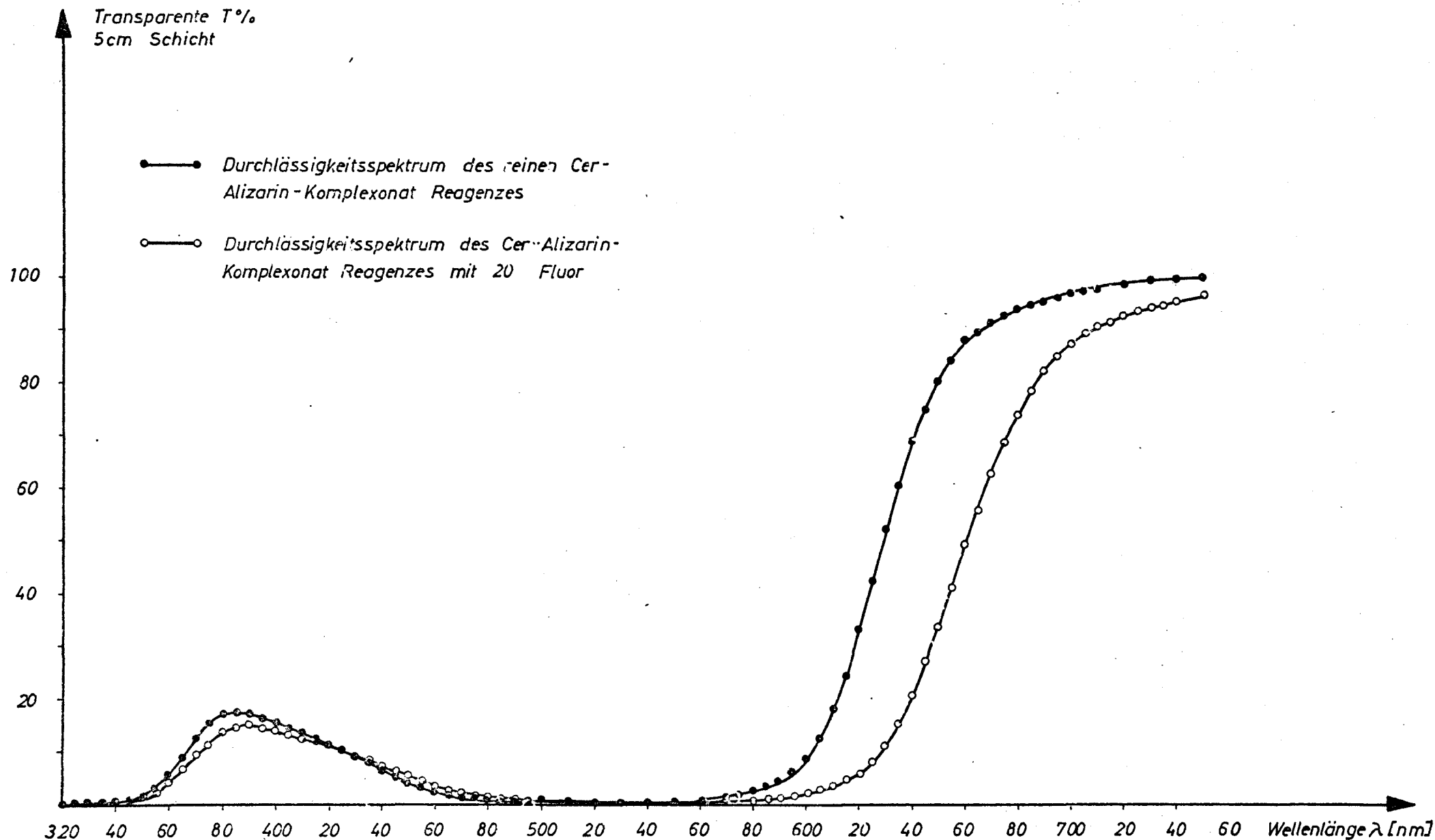


Abb. 6 : Durchlässigkeitsspektrum des reinen Cer-Alizarin-Komplexonat Reagenzes und des fluorhaltigen Reagenzes. 25 ml Reagenz, 20  $\gamma$  F in 100 ml

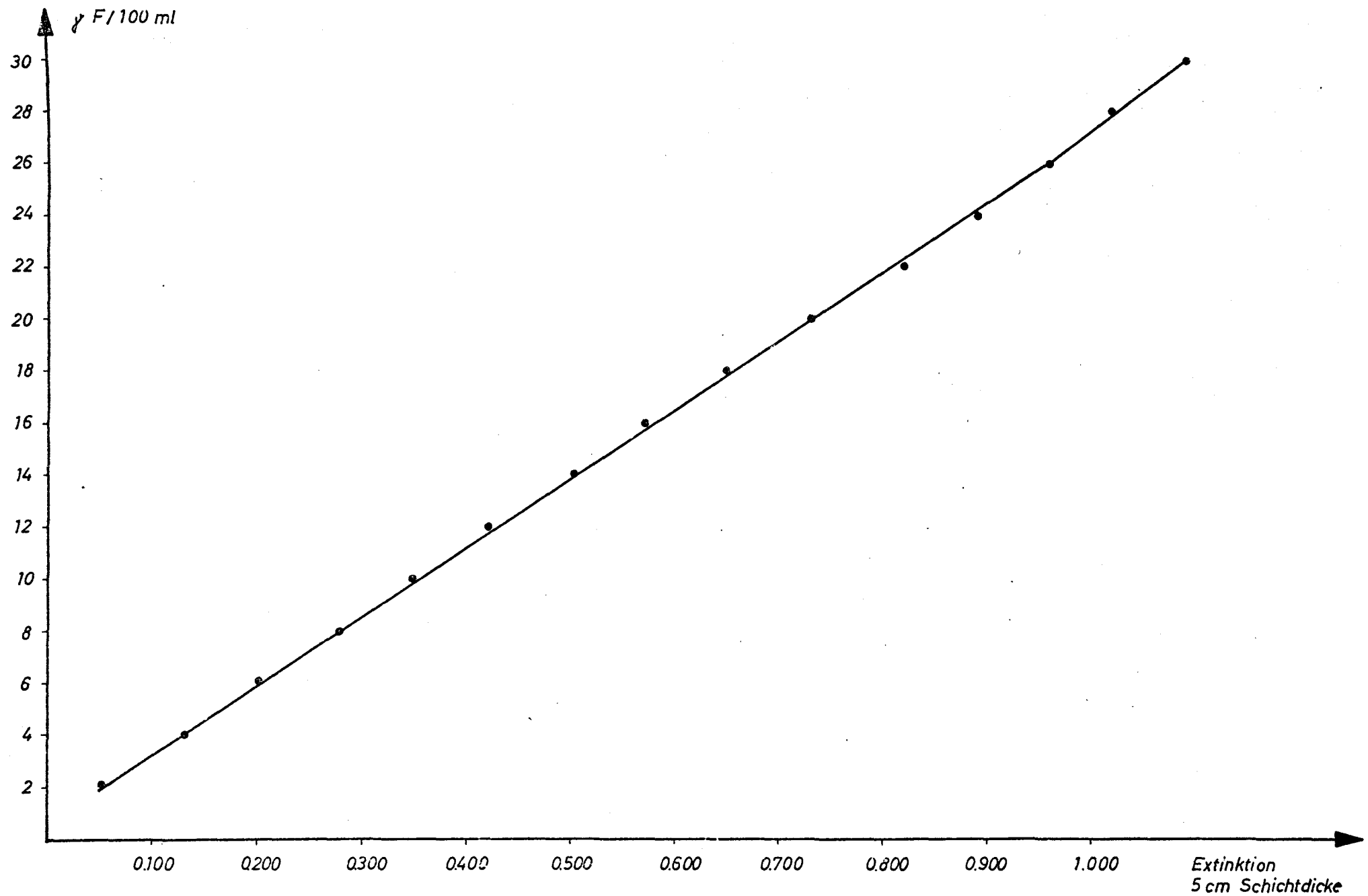


Abb. 7 : Abhängigkeit der Extinktion einer Fluor - Cer - Alizarin - Komplexonat - Lösung von der Fluor Konzentration  
2 - 30  $\gamma F / 100 \text{ ml}$  , 5cm Schichtdicke

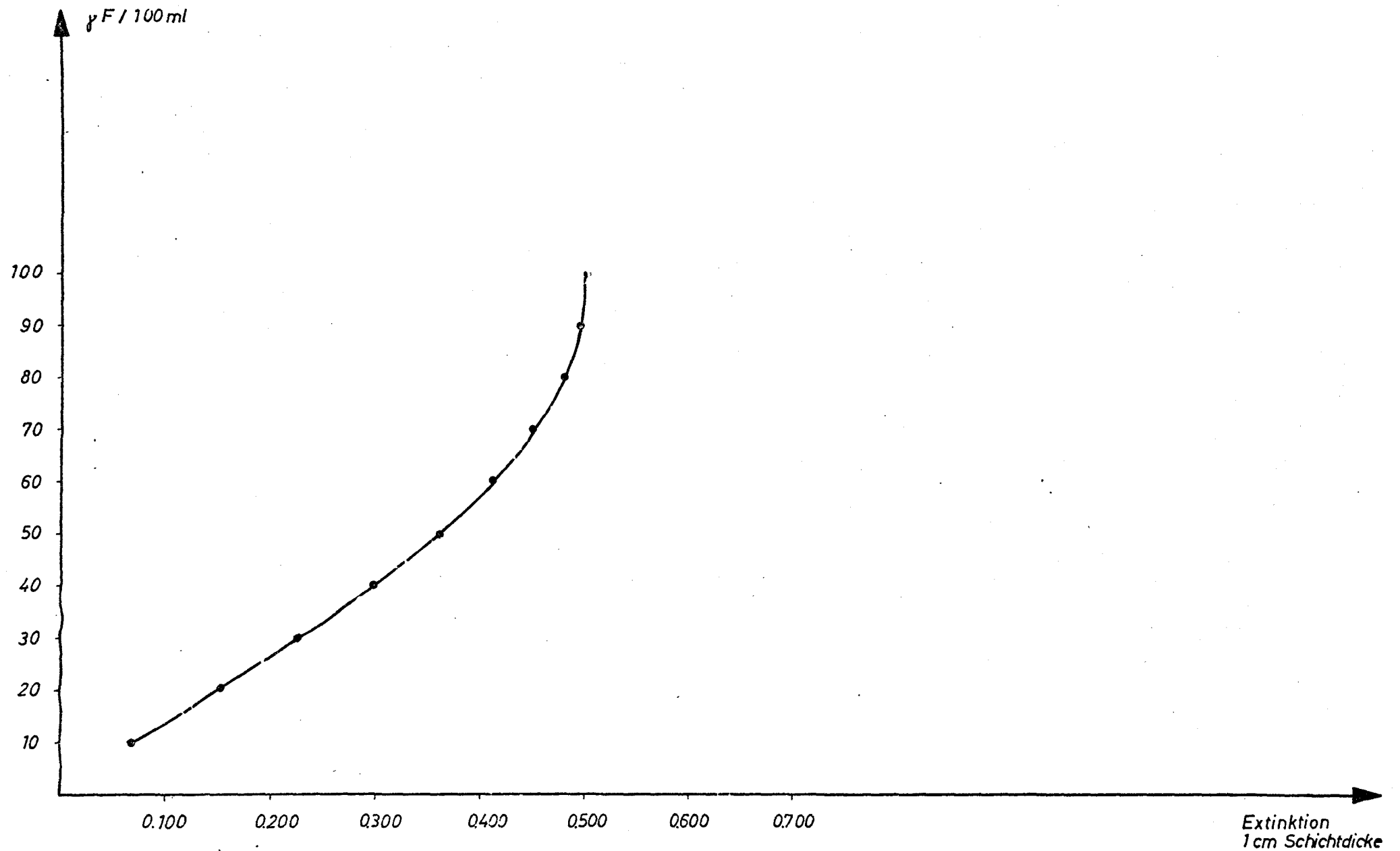


Abb. 8 : Abhängigkeit der Extinktion einer Fluor-Cer-Alizarin-Komplexonatlösung von der Fluor-Konzentration  
10-100  $\gamma F / 100 \text{ ml}$  , 1cm Schichthöhe

Tabelle 10    Einfluß der Schwefelsäure auf die Extinktion  
von Fluor-Cer-Alizarin-Komplexonate-Lösungen

| Fluor gegeben                                      | Zusatz an<br>0,1 n<br>$H_2SO_4$ ml/l | Extinktion<br>$E_{5\text{ cm}}$ | F gefunden<br>$\gamma$ | pH   |
|--|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------|
| 0,5 mg/l<br>entsprechend<br>5 $\gamma$ /Bestimmung | 0                                    | 0,165                           | 5,00                   | 4,40 |
|  | 10                                   | 0,167                           | 5,00                   | 4,40 |
|  | 25                                   | 0,152                           | 4,60                   | 4,40 |
|  | 50                                   | 0,143                           | 4,36                   | 4,38 |
|  | 100                                  | 0,128                           | 3,98                   | 4,39 |
|  | 250                                  | 0,066                           | 2,30                   | 4,30 |
|  | 500                                  | 0,021                           | -                      | 4,20 |
| 1 mg/l<br>entsprechend<br>10 $\gamma$ /Bestimmung  | 0                                    | 0,352                           | 10,00                  | 4,39 |
|  | 10                                   | 0,351                           | 10,00                  | 4,40 |
|  | 25                                   | 0,333                           | 9,48                   | 4,40 |
|  | 50                                   | 0,330                           | 9,40                   | 4,40 |
|  | 100                                  | 0,300                           | 8,60                   | 4,40 |
|  | 250                                  | 0,259                           | 7,50                   | 4,34 |
|  | 500                                  | 0,168                           | 5,00                   | 4,25 |
| 2 mg/l<br>entsprechend<br>20 $\gamma$ /Bestimmung  | 0                                    | 0,732                           | 20,00                  | 4,40 |
|  | 10                                   | 0,726                           | 19,80                  | 4,38 |
|  | 25                                   | 0,675                           | 18,60                  | 4,40 |
|  | 50                                   | 0,659                           | 18,19                  | 4,40 |
|  | 100                                  | 0,645                           | 17,80                  | 4,39 |
|  | 250                                  | 0,589                           | 16,30                  | 4,34 |
|  | 500                                  | 0,502                           | 14,00                  | 4,22 |

Tabelle 11    Einfluß des Wasserstoffperoxids auf die Extinktion  
von Fluor-Cer-Alizarin-Komplexonat-Lösungen

| Fluor gegeben                                      | Zusatz an<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 %ig<br>ml/l | mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /100 ml<br>Einzel-<br>bestimmung | Extinktion<br>E <sub>5 cm</sub> | F<br>gefunden | pH   |
|--|--|---|---------------------------------|---------------|------|
| 0,5 mg/l.<br><br>entsprechend<br><br>5 /Bestimmung | 0  | 0   | 0,174                           | 5,20          | 4,40 |
|  | 20   | 6   | 0,168                           | 5,00          | 4,40 |
|  | 40   | 12  | 0,166                           | 5,00          | 4,40 |
|  | 60   | 18  | 0,170                           | 5,10          | 4,40 |
|  | 80   | 24  | 0,167                           | 5,00          | 4,40 |
|  | 100  | 30  | 0,168                           | 5,00          | 4,40 |
|  | 200  | 60  | 0,170                           | 5,10          | 4,40 |
| 1 mg/l<br><br>entsprechend<br><br>10 /Bestimmung   | 0  | 0   | 0,352                           | 10,00         | 4,40 |
|  | 20   | 6   | 0,355                           | 10,00         | 4,38 |
|  | 40   | 12  | 0,360                           | 10,20         | 4,40 |
|  | 60   | 18  | 0,361                           | 10,20         | 4,40 |
|  | 80   | 24  | 0,354                           | 10,00         | 4,40 |
|  | 100  | 30  | 0,353                           | 10,00         | 4,39 |
|  | 200  | 60  | 0,353                           | 10,00         | 4,40 |
| 2 mg/l<br><br>entsprechend<br><br>20 /Bestimmung   | 0  | 0   | 0,730                           | 20,00         | 4,39 |
|  | 20   | 6   | 0,732                           | 20,00         | 4,40 |
|  | 40   | 12  | 0,732                           | 20,00         | 4,40 |
|  | 60   | 18  | 0,736                           | 20,20         | 4,38 |
|  | 80   | 24  | 0,737                           | 20,20         | 4,40 |
|  | 100  | 30  | 0,730                           | 20,00         | 4,40 |
|  | 200  | 60  | 0,734                           | 20,10         | 4,39 |

Tabelle 13

# Übersicht: Methoden zur Fluorbestimmung in Holzschutzmitteln und behandeltem Holz

| Verfahren<br>Nr.          | 1  | 2  | 3  |
|---------------------------|--|--|--|
| Art                       | potentiometrische Titration<br>mit Lanthannitrat, End-<br>punktanzeige mit Fluorid-<br>elektrode       | direkte Potentialmes-<br>sung mit Fluorid-<br>elektrode                        | photometrische Bestimmung<br>mit CER-III-Alizarin<br>Komplexonät   |
| Arbeits-<br>bereich       | 2 - ca. 50mg F / 50ml  | 0,01 - 10mg F / 100 ml   | 0,0025 - 0,040 mg F / 50 ml<br>oder Verdünnungen                   |
| Vorbereitung<br>der Probe | Salz und Imprägnierlösung:<br>verdünnen<br>arsenhaltige Proben: destillieren<br>Holz: nicht untersucht | Salz } destillieren<br>Lösungen }<br>Holz : $H_2SO_4 + H_2O_2$<br>destillieren | Salz } destillieren<br>Lösungen }<br>Holz : veraschen destillieren |
| Störungen                 | $H^+$ , $OH^-$<br>Arsenat , Phosphat<br>$Fe^{+++}$ , $Cr^{+++}$ , $Al^{+++}$                           | durch Eichung<br>beseitigt   | $H^+$<br>Sulfat  |

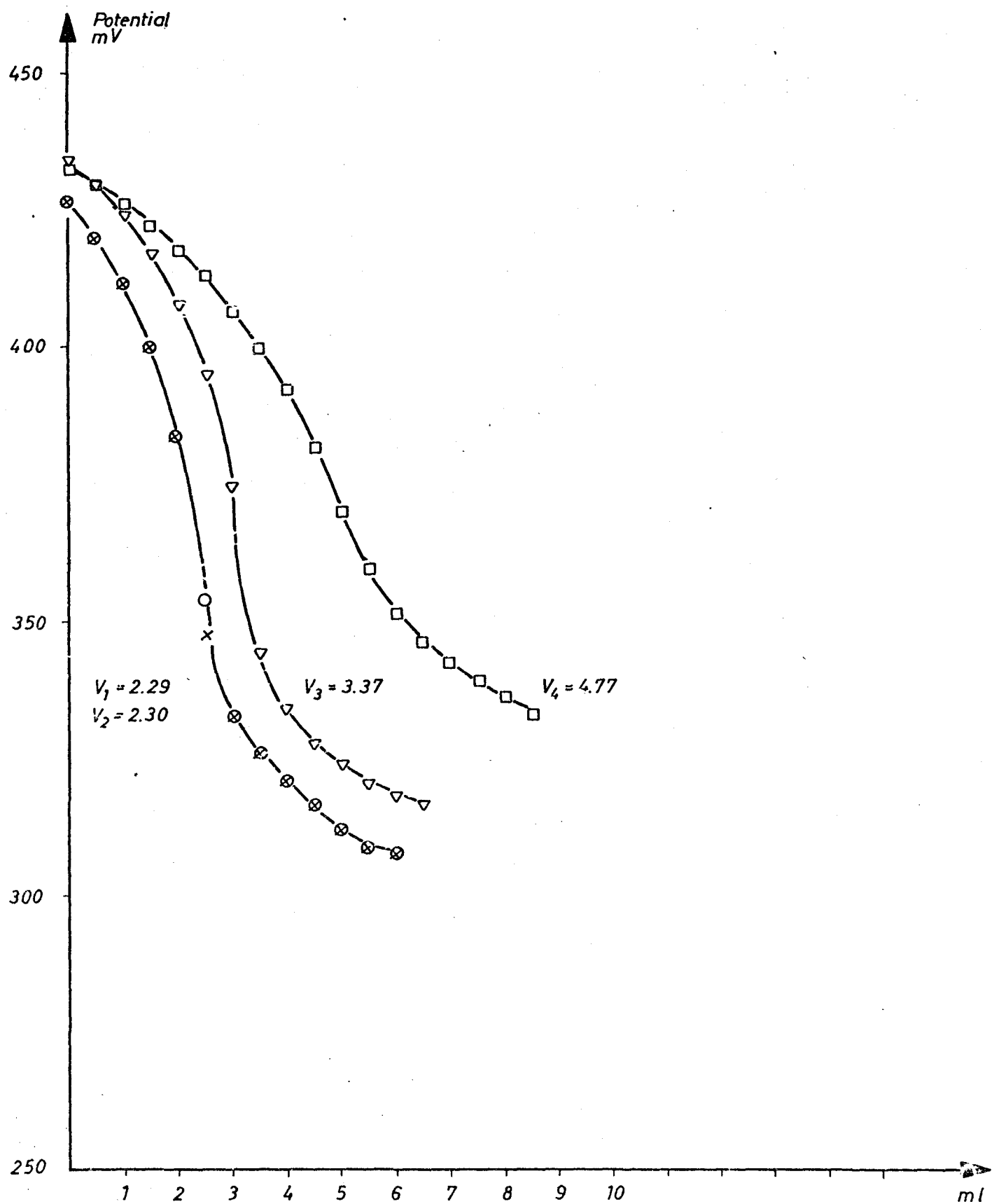


Abb 9: Titrationskurven von Holzschutzmittellösungen mit 0.1n Lanthannitrat

1 CFK Salz nach Destillation  $V_1 = 2.29$  ml

2 CFK Salz ohne Destillation  $V_2 = 2.30$  ml

3 CFA Salz nach Destillation  $V_3 = 3.37$  ml

4 CFA Salz ohne Destillation  $V_4 = 4.77$  ml

Bezugselektrode : Quecksilberelektrode

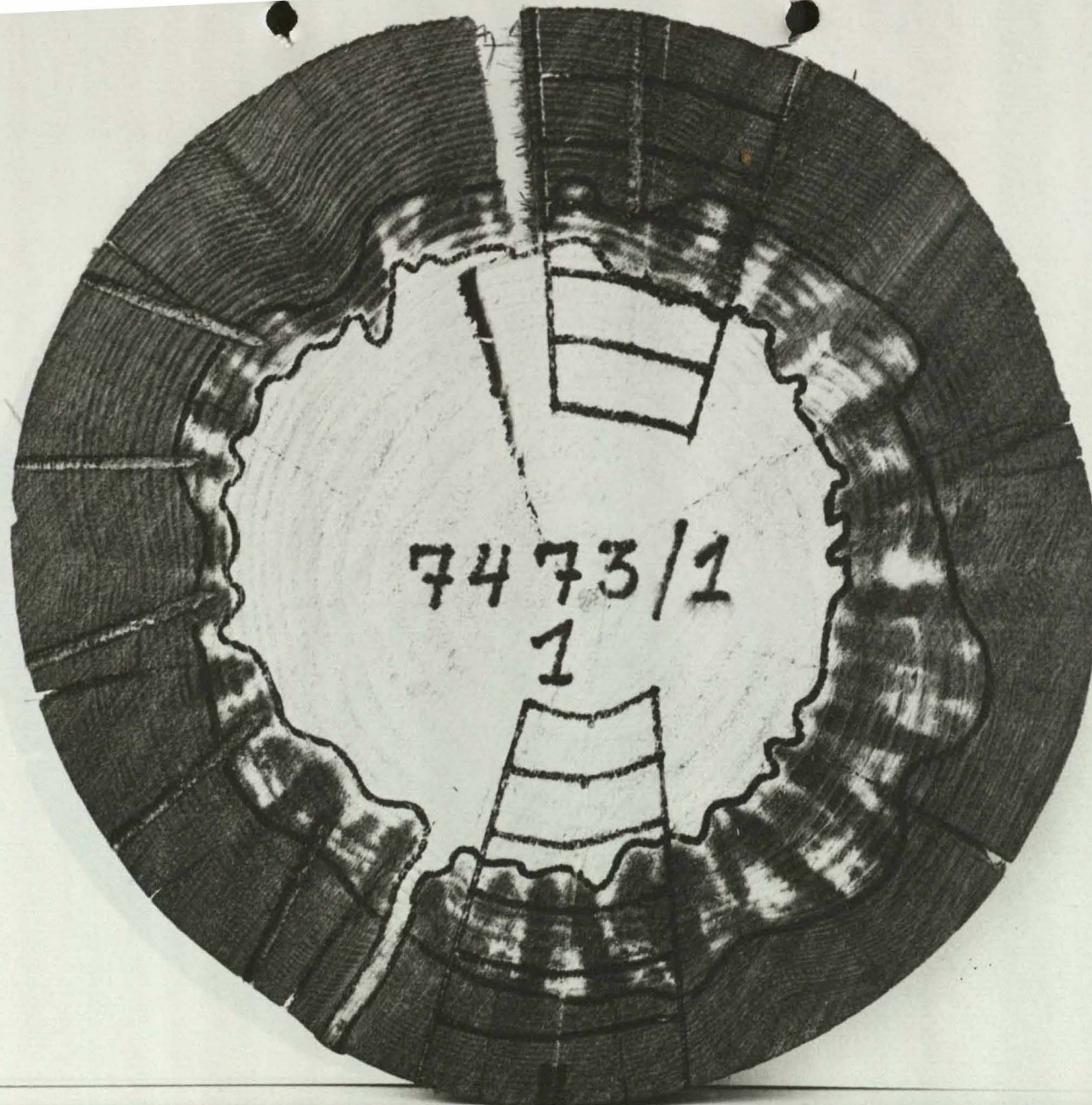
Tabelle 15 Bestimmung des Fluoridgehaltes durch direkte Potentialmessung in Standardlösungen und Holzdestillaten

| Fluorid gegeben<br>mg F/100 ml | Potential<br>-mV | Fluorid gefunden<br>mg F/100 ml |
|--------------------------------|------------------|---------------------------------|
| 0,02                           | 282,7            | 0,02                            |
| 0,02 + Holz                    | 283,4            | 0,02 <sub>1</sub>               |
| 0,04                           | 299,8            | 0,04                            |
| 0,04 + Holz                    | 301,0            | 0,04 <sub>1</sub>               |
| 0,1                            | 321,6            | 0,10                            |
| 0,1 + Holz                     | 321,5            | 0,10                            |
| 0,2                            | 338,2            | 0,20                            |
| 0,2 + Holz                     | 337,8            | 0,20                            |
| 0,4                            | 356,6            | 0,40                            |
| 0,4 + Holz                     | 356,4            | 0,40                            |
| 1,0                            | 378,0            | 1,0                             |
| 1,0 + Holz                     | 378,2            | 1,0                             |
| 2,0                            | 395,4            | 2,0                             |
| 2,0 + Holz                     | 395,0            | 2,0                             |



Tabelle 17 Nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge eines fluorhaltigen Schutzsalzes

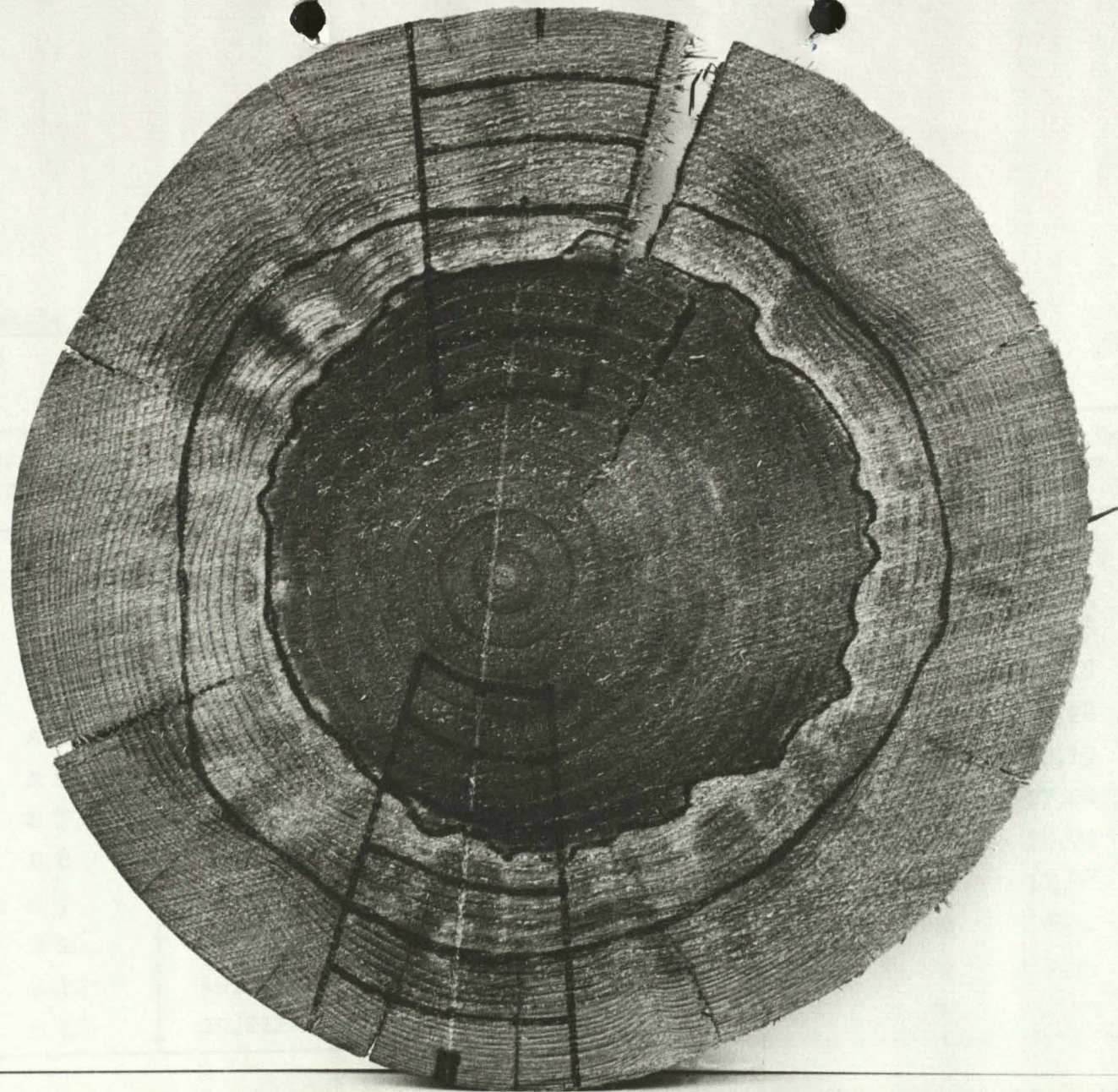
| Probe Nr.             | 1       | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Extinktion $E_5$      | 0,152   | 0,143 | 0,150 | 0,138 | 0,147 | 0,152 | 0,138 | 0,150 | 0,133 | 0,142 |
|                       | 0,152   | 0,143 | 0,150 | 0,138 | 0,147 | 0,152 | 0,138 | 0,150 | 0,133 | 0,142 |
| F                     | 4,60    | 4,39  | 4,58  | 4,28  | 4,50  | 4,60  | 4,28  | 4,58  | 4,10  | 4,37  |
| mg F/Probe            | 4,60    | 4,39  | 4,58  | 4,28  | 4,50  | 4,60  | 4,28  | 4,58  | 4,10  | 4,37  |
| g F/m <sup>2</sup>    | 9,16    | 8,74  | 9,12  | 8,52  | 8,96  | 9,16  | 8,52  | 9,12  | 8,16  | 8,70  |
| g Salz/m <sup>2</sup> | 24,76   | 23,62 | 24,65 | 23,03 | 24,22 | 24,76 | 23,03 | 24,65 | 22,05 | 23,51 |
| Mittel                | 23,83 g |       |       |       |       |       |       |       |       |       |



7473/1  
Cu

Anlage 19





7473/1  
F

Anlage 20

Tabelle 20 Fluor- und Kupferbestimmung im Holz

| Bezeichnung<br>der Probe | Holzfeuchte<br>Gew.-% | Rohdichte<br>darrtrocken<br>g/cm <sup>3</sup> | mg<br>Cu | kg Salz/m <sup>3</sup><br>nach Cu | mg<br>F | kg Salz/m <sup>3</sup><br>nach F |
|--------------------------|-----------------------|---|----------|-----------------------------------|---------|----------------------------------|
| A 1                      | 12,2446               | 0,5915  | 14,875   | 23,86                             | 27,399  | 21,54                            |
| A 2                      | 14,8427               | 0,4986  | 9,175    | 16,54                             | 12,114  | 11,17                            |
| A 3                      | 16,5537               | 0,4475  | 4,342    | 8,87                              | 5,552   | 6,18                             |
| A 4                      | 17,8936               | 0,4239  | 1,404    | 3,17                              | 2,733   | 3,18                             |
| A 5                      | 18,3571               | 0,3575  | 0,118    | 0,29                              | 0,205   | 0,28                             |
| A 6                      | 18,6629               | 0,3509  | 0,079    | 0,25                              | 0,127   | 0,19                             |
| B 7                      | 13,1945               | 0,5514  | 15,446   | 22,95                             | 29,564  | 27,04                            |
| B 8                      | 15,9552               | 0,5499  | 10,264   | 19,01                             | 13,207  | 12,79                            |
| B 9                      | 17,8736               | 0,4823  | 7,969    | 17,21                             | 10,228  | 11,88                            |
| B 10                     | 18,9496               | 0,4899  | 3,424    | 8,30                              | 4,938   | 6,23                             |
| B 11                     | 19,3773               | 0,3829  | 0,119    | 0,33                              | 0,122   | 0,19                             |
| B 12                     | 19,2122               | 0,3603  | 0,085    | 0,27                              | 0,151   | 0,26                             |